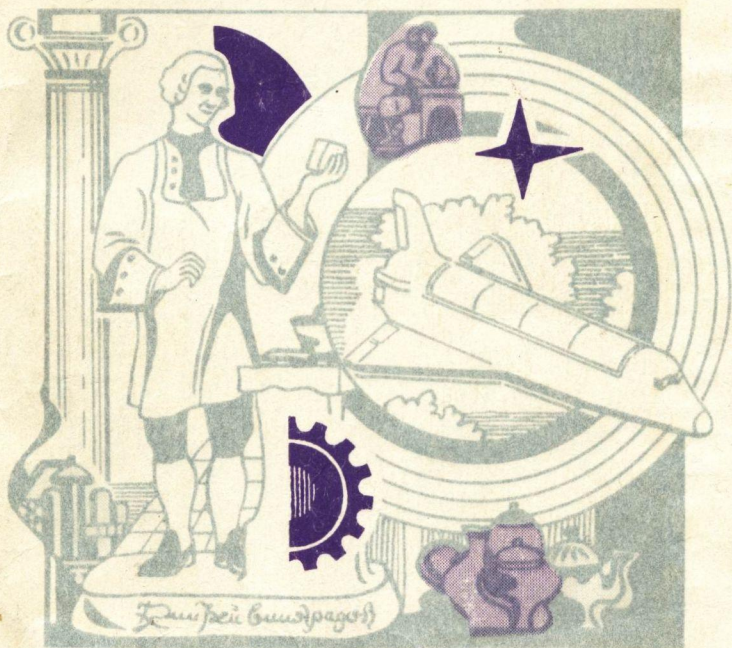


12  
В. Я. ШЕВЧЕНКО

# ВВЕДЕНИЕ В ТЕХНИЧЕСКУЮ КЕРАМИКУ



• НАУКА •

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
МЕЖОТРАСЛЕВОЙ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

**В. Я. ШЕВЧЕНКО**

# **ВВЕДЕНИЕ В ТЕХНИЧЕСКУЮ КЕРАМИКУ**



МОСКВА  
"НАУКА"  
1993

12381

1393-9

УДК 620.018.45:666.764

Введение в техническую керамику / В.Я. Шевченко. — М.: Наука, 1993. — 112 с. — ISBN 5-02-001644-6

В книге изложены основные фундаментальные и прикладные аспекты науки о технической керамике конструкционного назначения, проиллюстрированные примерами последних достижений в этой области. Проблема рассмотрена во взаимосвязи структура—технология—свойства. Обсуждаются проблемы производства и применения керамики в технике. Определены фундаментальные и прикладные проблемы развития материаловедения и химической технологии технической керамики.

Для научных и технических работников, занятых в области материаловедения, технологии и применения керамики.

Табл. 25. Ил. 16. Библиогр. 29 назв.

Introduction into advanced ceramics / V.Ya. Shevchenko. — М.: Nauka, 1993.

The main basic and applied problems of the advanced ceramics science are reviewed and discussed taking into account the state-of-art recent development. The problem is discussed through the relationship structure — processing — properties. Production and applied problems are also discussed. The general directions of ceramics science and chemical technology of ceramics are outlined.

For scientists and technicians in the field of materials science, technology and application of ceramics.

Ответственный редактор  
академик РАН Ю.А. Буслаев

Рецензенты  
академик РАН А.М. Кутепов,  
член-корреспондент РАН В.Б. Лазарев

Ш 1708000000-119  
042(02)-93 160-93, I полугодие

ISBN 5-02-001644-6

© В.Я. Шевченко, 1993

© Российская Академия  
наук, 1993

## О ТЕРМИНЕ "ТЕХНИЧЕСКАЯ" КЕРАМИКА (вместо предисловия)

Основными побудительными причинами, заставляющими развитые страны разрабатывать новые материалы, являются:

- промышленное и военное могущество;
- экономический прогресс;
- экология;
- обеспечение здоровья населения.

Анализ зарубежных перспективных проектов показывает, что к первой группе относится примерно три четверти всех инвестиций (частных и государственных), ко второй еще 20%, к защите окружающей среды пока 5%, а к последней группе около 1% материалов, например протезы тазобедренных суставов и зубные имплантаты.

Керамика является одним из основных материалов, используемых в промышленности и повседневной жизни, ее называют третьим промышленным материалом, наряду с металлами и полимерами. Но керамика занимает особое место в ряду перспективных материалов, что обусловлено уникальностью ее химических и физических свойств, таких, как инертность по отношению к воздействиям химически агрессивных сред, тугоплавкость (огнеупорность), высокие твердость, прочность и модуль упругости.

В широком определении под керамикой понимают все материалы на основе неорганических неметаллических соединений, изготавливаемые спеканием (обжигом).

В настоящее время развитие керамического производства происходит на трех качественных уровнях:

- 1) традиционная керамика для строительства (кирпич, плитки и т.д.), санитарно-технические изделия, огнеупоры;

**ТАБЛИЦА 1**  
**Конструкционная керамика**

Области применения	Керамические материалы	Свойства и их характеристики
1	2	3

**Двигатели различного назначения**

Газовые турбины	Нитрид кремния, карбид бора	Жаропрочность, коррозионная стойкость
Дизельные двигатели	Диоксид циркония, нитрид кремния, оксид алюминия	Прочность при высоких температурах, износостойкость

**Станкоинструментальная промышленность**

Инструменты и абразивы	Нитриды бора, кремния, карбиды кремния, бора, вольфрама, оксид алюминия, силаны	Твердость, износостойкость, стойкость к термодарам
Подшипники и узлы трения	Дисилицид молибдена, оксид алюминия, нитрид кремния	Коэффициент трения, износостойкость

**Машиностроение**

Силовые элементы конструкций	Композиты керамика — керамика, углерод	Удельная прочность
Ударопрочные преграды	— керамика, полимеры — керамика	

**Энергетика**

Теплообменники и рекуператоры	Оксиды алюминия и кремния, карбид кремния	Прочность, коррозионная стойкость
-------------------------------	---	-----------------------------------

**Металлургия**

Футеровка промышленных печей и металлургической оснастки	Оксид магния, муллит, композит корунд — графит, карбид кремния	Жаропрочность, устойчивость к расплавам, коррозионная стойкость
--	--	---

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

1	2	3
Нагреватели	Хромит лантана, композиты углерод — углерод, диоксид циркония, карбид кремния, дисилицид молибдена	Электропроводность, устойчивость к расплавам
Химическая промышленность		
Детали аппаратов, носители катализаторов, фильтры	Корунд, карбид кремния, керамические эмали, кордиерит	Химическая стойкость, прочность
Ядерная энергетика		
Детали конструкций	Оксиды бериллия и алюминия, карбид бора	Радиационная стойкость, прочность, стойкость к коррозионным средам, поглощение нейтронов
Электротехника		
Электроизоляторы	Оксид алюминия	Электросопротивление
Теплоотводы	Нитрид алюминия, оксиды алюминия и бериллия	Теплопроводность
Строительство		
Элементы конструкций и теплоизоляции	Базальтовые волокна, минеральная вата	Прочность, теплопроводность
Медицина		
Зубные и костные протезы	Оксид алюминия, нитрид титана, гидроксиапатит, фосфат кальция	Прочность, совместимость с живыми тканями
Фильтры для искусственных органов	Оксиды алюминия и циркония, нитрид титана	Избирательная проницаемость, нетоксичность, противотромбовые свойства

**ТАБЛИЦА 2**  
**Функциональная керамика**

Области применения	Керамические материалы	Свойства
1	2	3
<b>Э л е к т р о н и к а</b>		
Изолирующие детали к микросхемам	Оксид алюминия, нитрид кремния, оксид бериллия	Электросопротивление
Пьезоэлектрики, сегнетоэлектрики	Цирконаты, ниобаты, титанаты, оксид кремния	Электрострикция
Элементы электронных ламп (катоды), экраны	Гексаборид лантана, оксиды редких земель	Электронная эмиссия, электролюминесценция
<b>Р а д и о т е х н и к а</b>		
Активные и пассивные элементы (конденсаторы, ферриты, резисторы)	Оксиды железа, магния и бария	Диэлектрическая или магнитная проницаемость. Магнитные или диэлектрические потери
<b>И н ф о р м а т и к а</b>		
Датчики различного типа (температуры, тепла, ионов, газовые, акустических волн, магнитного поля, света и т.п.); запись и передача информации (оптическая или магнитная)	Смеси оксидов переходных металлов и редких земель, смеси оксидов элементов II—IV групп, диоксид циркония	Чувствительность характеристик к изменению внешних воздействий
<b>О п т и к а</b>		
Лазерные элементы	Оксиды алюминия и циркония, сложные оксиды	Оптические характеристики, чувствительность к изменениям внешних воздействий, способность к хранению оптической информации
Оптические среды	Оксиды алюминия, иттрия и элементов I—IV групп	

ТАБЛИЦА 2 (окончание)

1	2	3
Световоды	Диоксид кремния, стекла на основе оксидов элементов I—II групп	То же
Высокотемпературные сверхпроводники		
Детали приборов и схем	Оксиды редких земель, щелочноземельных металлов и меди	Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние

2) керамика электротехнического назначения и высококачественные бытовые фарфоро-фаянсовые изделия;

3) тонкая техническая керамика, включающая в себя материалы конструкционного и функционального назначений (табл. 1, 2).

Россия является страной с традиционно мощно развитой керамической промышленностью. Первые сведения о производстве бытовой керамики на территории нашей страны датированы 8—9 вв. н.э. Заметное развитие производства строительной керамики отмечается с 13—14 вв. Резкое увеличение производства строительной керамики, создание стекольной и фарфоро-фаянсовой промышленности взаимосвязаны с реформами в Российском государстве, осуществленными в 17—18 вв.

К концу 20-го века СССР был одним из крупнейших мировых производителей сырья и изделий из керамики. В качестве примера можно привести следующие данные по производству некоторых основных материалов (по состоянию на 1990 г.):

Виды производств	Объем производств в 1990 г., млн руб.
Огнеупорное производство	1900
Стекольное производство	20000
Фарфоро-фаянсовое производство	1020
Производство радио- и электротехнического фарфора	980
Электроизоляционное производство	540
Бумажное производство	890



Виды производств	Объем производств в 1990 г., млн руб.
Производство эмалированных изделий	1600
Производство керамических стройматериалов, химических футеровок, насадок и т.п.	180
Другие виды производств	2000

Удельный объем производства этих видов продукции составлял около 5% валового объема производства по стране, что находилось на уровне передовых капиталистических стран (в США 5%, Японии 7%, ФРГ 6,5%).

Следует отметить, что несмотря на значительный прогресс последних двух десятилетий в области технической керамики, рынок сбыта этой продукции в сравнении с рынком традиционной и тонкой керамики по-прежнему относительно мал. Если исходить из того, что в настоящее время в мире производится предметов из керамики на 74 млрд долл. США, то 12 млрд долл. приходится на техническую керамику, что составляет 16%. С другой стороны, эта цифра оборота значительно перекрывает такие разделы, как "посуда" (около 6,5 млрд долл. США) и сантехника (примерно 3 млрд долл. США). А в сравнении с керамической плиткой, производство которой переживает взлет, материалы из технической керамики достигли того же спроса. Если разобраться в деталях, то следует констатировать, что ведущая роль в сбыте технической керамики принадлежит функциональным материалам, доля конструкционной керамики относительно невелика (20—25%). Однако если проанализировать инвестиции в исследовательские и технологические программы последнего десятилетия, то легко обнаружить поразительную ситуацию — более 80% средств направляются на развитие проблем, связанных с конструкционной керамикой. Причины этого понятны. Если в области традиционной и тонкой керамики уровень технологии и промышленного производства относительно стабилен и определен, то в области конструкционной керамики ожи-

дается выход на новый уровень качества, получение материалов с экстремальными свойствами. Достижение этого уровня должно основываться, в свою очередь, на глубоко фундаментальном исследовании химических и физических процессов, лежащих в основе технологии керамических материалов. К ним, в частности, относятся такие разделы физической и неорганической химии, как

физико-химический анализ диаграмм состояния сложных систем из неорганических компонентов;

изучение кинетики химических реакций в многокомпонентных и многофазных системах;

изучение физико-химических процессов взаимодействия на границах раздела фаз в гетерогенных системах;

изучение природы воздействия высокочастотного излучения, высоких и сверхвысоких давлений, высокоскоростного нагружения на вещество;

исследование природы высокопрочного состояния в кристаллах с ионно-ковалентным характером межатомной связи;

моделирование процессов разрушения материалов на основе новейших методов механики разрушения и математической статистики.

Как отражение этого, нового для керамики, уровня технологии и свойств следует рассматривать и то многообразие терминов, которые появились в литературе за последние десять лет для характеристики тонкой технической керамики. Приведем некоторые английские названия:

high performance ceramics,  
engineering ceramics,  
technical ceramics,  
advanced ceramics,  
structural ceramics,  
high technology ceramics и т.п.

Многообразие этих терминов (определяющих, по существу, одно и то же) отражает ту новую ситуацию, которая сложилась в этой области науки и промышленности.

Хотелось бы отметить также и еще два важных и интересных обстоятельства. Одно из них — это изменение профессионального состава специалистов, пришедших в науку и производство технической керамики. Здесь уместно привести высказывание Рустема Роя, главы крупной школы американских материаловедов и руководителя исследовательской лаборатории материалов в Университете штата Пенсильвания, заявившего, что если руководители крупных компаний хотят добиться успехов в исследовании и развитии проблем технической керамики, они должны подбирать персонал соответствующих подразделений из специалистов в области неорганической химии. Кстати, большинство ведущих специалистов Японии, работающих в области технической керамики, получали образование именно как такие специалисты.

Второе обстоятельство заключается в следующем: опираясь на научный, методический и промышленный фундамент традиционной и тонкой керамики при осуществлении прорыва на новый уровень знаний и технологии, тонкая техническая керамика, в свою очередь, значительно обогатила эти разделы керамики новыми методическими и технологическими процессами. Примеры такой "конверсии" весьма многочисленны и относятся к широкому спектру применений, начиная с производства высококачественных кирпичей и облицовочных плиток, сантехнической арматуры, прозрачной жаростойкой посуды и т.п.

В предлагаемой вниманию читателя книге предпринята попытка изложить основные фундаментальные и прикладные аспекты науки о технической керамике (относящиеся, впрочем, в основном к конструкционной ее ветви) и проиллюстрировать их примерами последних достижений, полученных в лабораториях, институтах и на предприятиях отечественными и зарубежными учеными и специалистами, занятыми в этой интересной и быстро развивающейся области деятельности человека.

**ОБЩАЯ КОНЦЕПЦИЯ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ****Оценки идеальной прочности**

Одной из основных задач изучения атомных механизмов деформирования и разрушения твердых тел является оценка самого характера этих процессов. Упругое (хрупкое) или пластичное поведение материалов под воздействием внешних нагрузок определяется конкретными условиями нагружения твердого тела и его физико-химической природой. Прочностные характеристики материалов, их стойкость в экстремальных условиях (при высоких температурах, высокоскоростных ударных деформациях и т.п.) обычно оценивают на основе вычисления идеальной прочности веществ с бездефектной, идеальной структурой — величины, характеризующей абсолютную механическую неустойчивость кристаллической решетки вследствие ангармоничности. Эффект ангармоничности может усиливаться дефектами решетки, напряжением, а также ростом температуры.

Наиболее простой и распространенный подход к расчету идеальной прочности твердых тел основан на использовании двухчастичных межатомных потенциалов; оценка идеальной прочности на сдвиг, как правило, проводится на основе линейной модели Френкеля—Конторовой. Трехмерный аналог линейной цепочки атомов — простая кубическая структура, поэтому рассмотрение ее прочностных свойств является естественным расширением метода расчета идеальной прочности твердых тел на основе модели виртуального изотропного кристалла с взаимодействием только ближайших атомов.

Основываясь на двухчастичном межатомном потен-

циале Морзе и трехмерном обобщении модели Френкеля—Конторовой, вычисление идеальной прочности простой кубической структуры на разрыв и сдвиг в зависимости от температуры проводят самосогласованным гармоническим методом, который был успешно применен при рассмотрении решеточной неустойчивости нагруженной линейной цепочки атомов и оценке идеальной прочности на разрыв кубических кристаллов. Совместный расчет идеальной прочности на разрыв и сдвиг в единой модели позволяет оценить относительную стойкость различных веществ в зависимости от температуры, а также возможную смену характера разрушения в процессе деформирования, что особенно важно при высокоскоростном нагружении, когда прочностные характеристики материалов могут приближаться к своим идеальным значениям.

Именно в условиях высокоскоростного деформирования, когда скорость этого процесса превышает скорость релаксации, можно считать, что вся энергия нагружения расходуется на осуществление элементарных актов разрушения (разрывы межатомных связей, элементарные сдвиги) без диссипации, т.е. адиабатически. Меньшая скорость процессов механической и тепловой релаксации и диссипации энергии по сравнению со скоростью деформирования и разрушения обуславливает квазимикроскопический характер разрушения, которое будет происходить не во всем объеме материала, а в узкой области фронта разрушения. При этом прочностные характеристики материалов будут приближаться к своим идеальным значениям, а энергетические затраты — определяться фундаментальными энергетическими физико-химическими параметрами вещества (например, теплотами плавления, диссоциации, атомизации). Таким образом, при высокоскоростном нагружении поведение твердого тела можно рассматривать в адиабатической модели квазимикроскопического разрушения и оценивать

относительную стойкость материалов по их идеальной прочности на разрыв и сдвиг, что удобно проводить, используя двухчастичные межатомные потенциалы.

Идеальная прочность на разрыв единичной связи при 0 К (двухатомная система), исходя из потенциала Морзе и динамических свойств системы, имеет вид

$$\sigma_{\max}^0 = \frac{v_l}{r_0} \sqrt{\frac{D_b \bar{m}}{8}} \frac{1}{A_0}, \quad (1)$$

где  $D_b$  — энергия связи;  $r_0$  — расстояние между атомами;  $\bar{m}$  — средняя масса атома;  $v_l$  — скорость передачи продольных упругих колебаний (звука);  $A_0$  — площадь, приходящаяся на одну связь.

В линейной цепочке атомов (где каждый атом имеет две связи), как и в двухатомной системе, площадь, приходящаяся на одну связь, принимается равной  $r_0^2$ . Тогда идеальная прочность на разрыв имеет следующий вид:

$$\sigma_{\max}^0 = \sqrt{\frac{1}{8} D_{\text{ат}} \rho_0 v_l^2}, \quad (2)$$

где  $D_{\text{ат}}$  — объемная плотность энергии связи (энергии атомизации), т.е. энергия, необходимая для атомизации (диссоциации) вещества единичного объема;  $\rho_0$  — плотность вещества, равная  $m/V_{\text{ат}}$ , где  $V_{\text{ат}}$  — объем, приходящийся на один атом, в данном случае равный  $r_0 A_0$ ;  $\rho_0 v_l^2 \equiv L$  — "продольный" упругий модуль вещества.

При переходе к трехмерному случаю необходимо учесть среднее координационное число (среднее число межатомных связей, приходящихся на атом)  $n_b$  и определить площадь  $A_0$ . Воспользуемся правилами построения ячейки Вигнера — Зейтца, объем которой

соответствует  $V_{ат}$ . В этом случае объем  $V_b$ , приходящийся на одну межатомную связь, будет представлять собой дипирамиду, расстояние между вершинами которой равно  $r_0$ , а площадь основания  $A_0$ . Тогда

$$V_{ат} = V_b \frac{n_b}{2} = \frac{r_0 A_0}{3} \frac{n_b}{2}. \quad (3)$$

Энергию межатомной связи определим из соотношения

$$D_{г-ат} = D_b N_A n_b \cdot 1/2, \quad (4)$$

где  $D_{г-ат}$  — энергия атомизации г-атома вещества;  $N_A$  — число Авогадро; коэффициент  $1/2$  возник из-за того, что при суммировании энергий межатомных связей каждая связь считается дважды. С учетом уравнений (3) и (4) идеальная прочность на разрыв твердого трехмерного тела имеет вид

$$\sigma_{max}^0 = \sqrt{\frac{1}{8} D_{ат} \rho_0 v_t^2 \frac{n_b}{18}}. \quad (5)$$

Идеальная прочность на сдвиг в модели Френкеля—Конторовой вычисляется, исходя из рассмотрения взаимодействия двух параллельных атомных линейных цепочек, по формуле

$$\tau_{max}^0 = G_0 r_0 / (2\pi d), \quad (6)$$

где  $\rho_0 v_t^2 \equiv G_0$  — модуль сдвига;  $v_t$  — поперечная скорость звука в веществе;  $d$  — расстояние между атомными цепочками.

Прежде чем перейти к рассмотрению температурной зависимости идеальной прочности, укажем, какие ограничения вносят принятые приближения по отношению к рассматриваемым веществам. Использование модели

изотропного виртуального кристалла предполагает, что все связи атомов в рассматриваемом твердом теле должны быть одинаковы, а структура — высокосимметрична. Учет взаимодействия только между соседними атомами ведет к необходимости электронейтральности ячейки Вигнера-Зейтца, что исключает из рассмотрения чисто ионные кристаллы. Однако последнее приближение облегчает определение параметров потенциала Морзе, т.е. позволяет использовать для этого энергию атомизации, плотность, межатомные расстояния и упругие модули кристаллов. Более того, учет взаимодействия ближайших атомов обуславливает правомерность использования в расчетах только параметров кристаллов, а не двухатомных молекул. Выход же за рамки этого приближения, как показали расчеты, может привести к существенным численным расхождениям с экспериментальными данными, что, на наш взгляд, связано с неадекватностью парного потенциала реальному межатомному взаимодействию, особенно на больших по сравнению с межатомными расстояниями, т.е. на "хвосте" потенциала.

Расчет температурной зависимости идеальной прочности на разрыв и сдвиг проводили, моделируя материал виртуальным кристаллом с простой кубической структурой ( $a$  — параметр элементарной ячейки), состоящим из атомов массы  $m$  в позициях  $r_i$  с парным межатомным потенциалом взаимодействия  $U(\vec{r}_{ij})$  (где  $r_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$ ). Гамильтониан такой системы, записанный с учетом модели Френкеля-Конторовой, имеет вид

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i \sum_s p_{is}^2 + \sum_i \sum_{j < i} \sum_s U(\vec{r}_{ij}) \Big|_{\langle \vec{r}_{ij} \rangle_s \neq 0} + \\ + \sum_i \sum_{j < i} \sum_{s \neq p} \frac{G}{4\pi^2} \frac{a_s^4}{\langle \vec{r}_{ij} \rangle_p} \left( 1 - \cos \frac{2\pi r_s}{a_s} \right) \Big|_{\langle \vec{r}_{ij} \rangle_p \neq 0}, \quad (7)$$



$$\bar{r}_i = \langle \bar{r}_i \rangle + \bar{u}_i, \quad (8)$$

где  $p_{is}$  — импульс, сопряженный с декартовыми координатами ( $s$ )  $i$ -го атома;  $\bar{u}_i$  — вектор смещения  $i$ -го атома из положения термического равновесия  $\langle \bar{r}_i \rangle$ . Третий член в формуле (7) представляет собой обобщение на трехмерный случай вклада в гамильтониан от "подложки" по аналогии с линейной моделью Френкеля–Конторовой, записанного в потенциальной форме, где  $r_s$  — текущая линейная координата "вдоль подложки",  $G$  — модуль сдвига.

Приближение взаимодействия только ближайших атомов в кристалле с простой кубической структурой приводит к нулевому модулю сдвига. Использование модели Френкеля–Конторовой, что учтено в гамильтониане (7), позволяет устранить это затруднение и последовательно описать поведение кристалла при сдвиге. Это эквивалентно выбору подходящей угловой зависимости межатомного потенциала, являющегося функцией межатомных расстояний.

На основе вариационного принципа в статистической механике, неравенства Гиббса–Боголюбова, можно вычислить свободную энергию динамической системы  $F$  с гамильтонианом  $H$  при помощи модельной системы, минимизируя правую часть выражения

$$F \leq F_0 + \langle H - H_0 \rangle \equiv F_m, \quad (9)$$

где  $F_0$  — свободная энергия модельной системы; средние ( $\langle \dots \rangle$ ) берутся в пределах канонического ансамбля, характеризуемого гамильтонианом  $H_0$ .

Следуя самосогласованному гармоническому методу, термодинамические свойства рассматриваемой системы несложно рассчитать при использовании в качестве модельной системы гармонических осцилляторов (модель

Эйнштейна) с вариационными силовыми постоянными  $f_i$  и постоянными решетки  $a$ . В высокотемпературном приближении, в условиях действия на атомы кристалла внешних сил минимальное значение свободной энергии определяется двумя системами уравнений для самосогласованного вычисления силовых постоянных и равновесных позиций атомов  $\langle \tilde{r}_i \rangle$ . Использовали парный межатомный потенциал Морзе  $U(r_0)$  с учетом динамических свойств линейной цепочки атомов, налагающих условие

$$U''(r_0) = L_0 \sigma_0, \quad (10)$$

и выражение для модуля сдвига  $\sigma$  при конечной температуре в виде

$$G = \frac{\langle U''(\langle \tilde{r}_{ij} \rangle_r) \rangle_p 1 - 2\nu}{\langle \tilde{r}_{ij} \rangle_p 2(1 - \nu)}, \quad (11)$$

где  $\nu$  — коэффициент Пуассона; усреднение проводили по Гауссу.

Для расчета температурной зависимости идеальной прочности на разрыв рассматривали простую кубическую решетку под однородным растягивающим напряжением  $G$  в направлении  $[100]$ , приводящим к увеличению расстояния между двумя соседними плоскостями, нормальными к  $[100]$ , на величину  $\delta r$  вдоль этой оси. Идеальную прочность определяли по максимуму функции  $\sigma_{[100]}(\epsilon)$  для каждой температуры при самосогласованном расчете по формулам

$$\begin{aligned} \sigma_{[100]} = & 4 \left( \frac{a_0}{a} \right)^2 \sigma_{\max}^0 \exp \left[ - \frac{1}{4} \frac{\epsilon a}{\epsilon_{\max}^* a_0} \right] \times \\ & \times \left( 1 - \exp \left[ - \frac{1}{4} \frac{\epsilon a}{\epsilon_{\max}^* a_0} \right] \right) \exp \left( - \frac{T^*}{\psi_\sigma} \right), \end{aligned} \quad (12)$$

где  $\varepsilon = \delta r/a$ ;  $\varepsilon_{\max}^* = \sigma_{\max}^0/L_0$ ;  $T_0 = kT/D_b$ ;  $\psi_\sigma = f_i/(L_0 a_0)$ ;  $a$  и  $a_0$  — параметры элементарной ячейки при температуре  $T$  и 0 К соответственно;  $k$  — постоянная Больцмана;

$$\psi_\sigma = \frac{2}{3} \exp\left[-\frac{T^*}{\psi_\sigma}\right] \left(1 + 2 \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \exp\left[-32\pi^2 \left(\frac{a_0}{a}\right)^2 \times \right.\right. \\ \left.\left. \times \frac{T^*}{\psi_\sigma} \varepsilon_{\max}^{*2}\right]\right) \left(2 \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{\varepsilon a}{\varepsilon_{\max}^* a_0}\right] - \exp\left[-\frac{1}{4} \frac{\varepsilon a}{\varepsilon_{\max}^* a_0}\right] + 2\right). \quad (13)$$

Для расчета температурной зависимости идеальной прочности на сдвиг рассматривали простую кубическую решетку под действием однородного сдвигового напряжения  $\tau$  в направлении [100], приводящего к сдвигу соседних атомных плоскостей типа {001} на величину  $\delta r$ . Расчетные формулы имеют следующий вид:

$$\tau_{[100]} = \tau_{\max}^0 \frac{a_0}{a} \sin(2\pi\varepsilon) \exp\left[-32\pi^2 \left(\frac{a_0}{a}\right)^2 \frac{T^*}{\psi_\tau} \varepsilon_{\max}^{*2}\right] \times \\ \times \exp\left(-\frac{T^*}{\psi_\tau}\right), \quad (14)$$

$$\psi_\tau = \exp\left(-\frac{T^*}{\psi_\tau}\right) \left\{2 + \frac{2}{3} \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \times \right. \\ \left. \times \exp\left[-32\pi^2 \left(\frac{a_0}{a}\right)^2 \frac{T^*}{\psi_\tau} \varepsilon_{\max}^{*2}\right] (5 + \cos(2\pi\varepsilon))\right\}, \quad (15)$$

где  $\psi_\tau = f_i / (L_0 a_0)$ .

При 0 К формулы (12) и (14) приводят к известным выражениям для идеальной прочности (5) и (6) соответственно. Следует подчеркнуть, что температурные зависимости идеальной прочности в рассматриваемой модели

определяются (как это следует из (12) — (15)) только двумя параметрами материала:  $\epsilon_{\max}^*$  и  $\nu$  (коэффициент Пуассона). Величина  $\epsilon_{\max}^*$  по своему физическому смыслу является эффективной критической упругой деформацией, соответствующей закону Гука  $\sigma_{\max}^0 = \epsilon_0^* L_0$ .

Условием перехода от хрупкого (разрыв межатомной связи) к пластическому (путем сдвига) характеру разрушения является очевидное соотношение:  $\sigma_{\max} = 2\sqrt{2}\tau_{\max}^*$  (т.е.

при  $2\sqrt{2}\tau_{\max}^* < \sigma_{\max}$  реализуется сдвиг). Результаты расчета удобно представить в координатах: идеальная прочность, нормированная на модуль  $L(2\sqrt{2}\tau_{\max}^*$  и  $\sigma_{\max}^*$ )

приведенная температура  $T/T_c$ , где  $T_c$  — критическая температура устойчивости твердого состояния вещества, вычисляемая из уравнения

$$\frac{kT_c}{4D_b} = \max \left\{ \lambda \exp \left[ -2\lambda \left( 1 + 2 \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \exp \times \left[ \frac{-32\pi^2}{\left( \frac{1}{\epsilon_{\max}^* \sqrt{2\lambda}} + 6\sqrt{2\lambda} \right)^2} \right] \right) \right] \right\}. \quad (16)$$

Как показали расчеты в интервале численных значений параметров  $0,1 \leq \nu \leq 0,4$  и  $0,05 \leq \epsilon_{\max}^* \leq 0,2$ , что охватывает большинство известных неорганических ве-

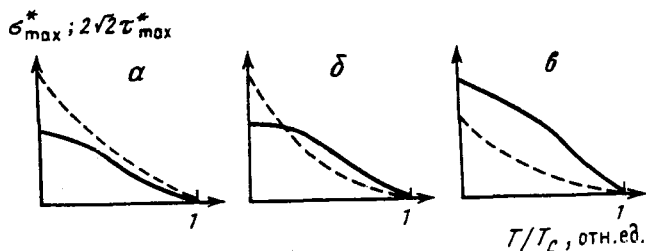


Рис. 1. Вид температурных зависимостей идеальной прочности на разрыв (сплошные линии) и на сдвиг (пунктир) материалов, разрушающихся хрупко (а) и пластично (в) во всем температурном интервале и испытывающих при возрастании температуры переход от хрупкого к вязкому характеру разрушения (б)

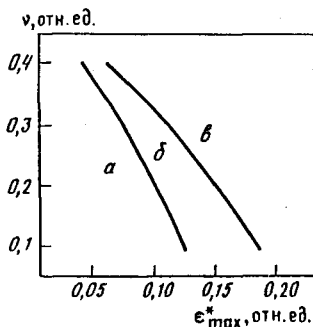


Рис. 2. Диаграмма типов разрушения по адиабатической модели  
а — хрупкое разрушение; б — переход от хрупкого к пластическому разрушению с повышением температуры; в — пластическое разрушение

ществ, имеются три вида температурных зависимостей  $\tau_{\max}^*$  и  $\sigma_{\max}^*$  (рис.1). Они характеризуют хрупкий характер разрушения (см. рис.1,а), когда прочность на разрыв ниже прочности на сдвиг, пластический (см. рис.1,в) — при

обратном следовании идеальных прочностей (оба — во всем температурном интервале) и случай перехода при увеличении температуры от хрупкого к пластическому виду (см. рис. 1, б). Конкретные соотношения параметров  $v$  и  $\epsilon_{\max}^*$ , отвечающих этим случаям, приведены на рис. 2.

Диаграмма дает возможность оценки характера разрушения материалов по адиабатической модели квазимикроскопического разрушения. Полученные результаты позволяют, кроме того, установить физический критерий "хрупкости-пластичности" веществ, фактически равный перенормированному значению эффективной критической упругой деформации  $\epsilon_{\max}^*$ :

$$R = \epsilon_{\max}^{*0} / \epsilon_{\max}^*, \quad (17)$$

где  $\epsilon_{\max}^{*0}$  находится из условия  $\sigma_{\max}^0 = 2\sqrt{2}\tau_{\max}^0$ .

В табл. 3 приведены упругие и прочностные характеристики элементарных веществ и некоторых керамических материалов. Находясь в рамках адиабатической модели квазимикроскопического разрушения, можно утверждать, что вещества, обладающие значением  $R \leq 1$ , разрушаются пластически (см. рис. 2, область в), при  $R \geq 1,5 - 1,6$  разрушение носит преимущественно хрупкий характер (область а). Промежуточное между указанными величинами значение  $R$  указывает на возможность перехода от хрупкого к пластическому характеру разрушения по мере возрастания температуры (область б).

Количественное значение  $\epsilon_{\max}^*$  (эффективной критической упругой деформации) определяется отношением двух величин: объемной плотности энергии диссоциации (атомизации) вещества и "продольного" или "линейного"

ТАБЛИЦА 3

## Упругие и прочностные характеристики веществ

Вещество	$G_0$ , ГПа	$\nu$ , отн. ед.	$L_0$ , ГПа	$D_{ат}$ , ГПа	$\sigma_{\max}^0$ , ГПа	$R$ , отн. ед.
1	2	3	4	5	6	7
Li	6,35	0,28	20,90	12,48	3,807	0,751
Na	2,83	0,316	10,52	4,793	1,674	0,761
K	1,30	0,356	5,73	2,113	0,820	0,714
Be	152,4	0,042	317,7	66,22	41,87	1,638
Mg	19,3	0,277	62,6	10,92	7,548	1,151
Ca	8,8	0,180	22,4	6,768	3,554	1,115
Sr	6,08	0,280	20,3	4,921	2,885	0,949
Ba	4,91	0,28	16,5	4,681	2,071	1,067
Ti	43,3	0,321	165,0	44,02	24,60	0,792
Zr	34,34	0,38	170,0	43,51	24,83	0,623
Hf	30,4	0,38	149,0	45,50	23,80	0,575
V	48,3	0,358	218,7	60,46	27,10	0,802
Nb	58,86	0,35	250,0	66,46	20,38	0,872
Ta	70,7	0,337	287,6	71,88	33,89	0,939
Cr	116,0	0,207	314,0	54,67	30,88	1,691
Mo	125,8	0,294	431,4	69,88	40,92	1,384
W	160,0	0,280	523,0	87,81	50,51	1,426
Fe	94,1	0,27	298,6	58,31	38,09	1,112
Ru	172,7	0,25	514,7	76,18	57,16	1,360
Os	223,7	0,25	671,0	92,56	71,94	1,400
Co	93,2	0,287	311,6	63,95	40,75	1,030
Rh	154,2	0,258	472,6	67,11	51,41	1,350
Ir	230,0	0,244	680,0	78,54	66,71	1,552
Ni	101,1	0,272	322,4	65,44	41,93	1,085
Pd	52,48	0,372	257,7	43,50	30,56	0,773
Pt	65,1	0,393	369,8	62,15	43,76	0,670
Cu	54,6	0,325	210,5	47,90	28,99	0,848
Ag	32,9	0,363	152,6	28,17	18,93	0,783
Au	31,12	0,415	213,2	36,12	25,33	0,533
B	179,2	0,227	507,8	124,40	46,83	1,722
Al	28,6	0,353	126,0	32,60	18,50	0,696

ТАБЛИЦА 3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
In	7,3	9,425	55,9	15,69	7,60	0,43
Tl	7,6	0,406	42,1	10,22	5,99	0,571
C(алмаз)	533,4	0,07	1153,3	208,15	81,66	2,940
Si	66,5	0,223	186,5	37,15	13,87	2,158
Ge	56,46	0,199	150,2	27,46	10,70	2,375
$\beta$ -Sn	19,9	0,352	87,1	18,47	8,19	1,094
Pb	10,39	0,391	57,68	10,77	7,20	0,650
TiB <sub>2</sub>	215,0	0,28	704,0	123,13	60,05	1,620
ZrB <sub>2</sub>	221,2	0,121	512,9	111,24	68,95	1,444
UB <sub>2</sub>	130,0	0,3	460,0	138,09	72,73	0,805
HfB <sub>2</sub>	228,0	0,118	526,0	117,37	71,73	1,431
B <sub>4</sub> C	200,0	0,182	515,9	144,13	48,20	1,874
$\alpha$ -SiC	200,0	0,168	501,0	99,20	37,14	2,424
TiC	193,1	0,184	498,0	112,76	48,37	1,794
ZrC	164,5	0,192	429,3	99,61	42,21	1,754
HfC	221,3	0,14	528,6	103,60	47,77	2,085
UC	155,98	0,346	598,4	115,83	53,74	1,306
NbC	217,0	0,21	590,3	117,61	53,78	1,816
TaC	221,0	0,24	646,7	122,54	57,46	1,731
WC	280,0	0,31	1005,0	129,15	73,50	1,717
VC	91,55	0,285	285,9	72,49	29,39	1,402
AlN	130,8	0,179	334,3	88,89	28,73	2,050
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	86,7	0,257	265,1	96,25	24,65	1,583
TiN	176,2	0,25	526,9	112,48	49,69	1,602
ZrN	160,0	0,25	480,3	101,29	45,02	1,600
UN	140,2	0,25	420,4	113,08	44,50	1,418
SiO <sub>2</sub>	41,8	0,203	112,2	81,37	13,00	1,450
BeO	159,2	0,237	461,8	142,06	42,69	1,679
MgO	131,5	0,187	341,3	90,37	35,85	1,651
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	163,5	0,232	620,8	119,94	49,82	1,477

модуля упругости  $L = \rho_0 u_l^2$ , где  $\rho_0$  — плотность вещества,

$u_l^2$  — продольная скорость звука в веществе. Необходимо

отметить, что произведение этих же величин характери-



зует динамическую стойкость веществ в адиабатической модели хрупкого и упругопластического разрушения твердых тел при высокоскоростных деформациях.

## Прочность

Керамика — хрупкий материал, а одной из особенностей хрупких материалов является высокая чувствительность их прочности к различным концентраторам напряжений, присутствующих в структуре, таких, как микротрещины по границам зерен, поры, инородные включения. Причиной такой чувствительности является неспособность керамики к релаксации высоких напряжений, возникающих у концентраторов напряжений, что обусловлено природой межатомной связи в химических соединениях, из которых получают керамику. Вследствие этого, для керамики характерны широкие статистические распределения прочности.

Если сопоставить прочность больших серий образцов керамики и металла, измеренную в идентичных условиях, то можно обнаружить, что, например, даже при одинаковой средней прочности разброс ее значений для керамики всегда существенно больше, чем для металла (рис. 3). Если для металлов при приложении некоторого напряжения меньше  $\sigma_i$  разрушение происходить не может, то для керамики существует значительная вероятность разрушения при напряжениях, гораздо меньших  $\sigma_i$ . Это существенно ограничивает возможности применения керамики как конструкционного материала.

Для прогнозирования вероятности разрушения керамики в зависимости от уровня приложенных напряжений используют статистические распределения. Наиболее широко используемым на практике является распределение Вейбулла, адекватность которого подтверждена многочисленными экспериментальными данными для

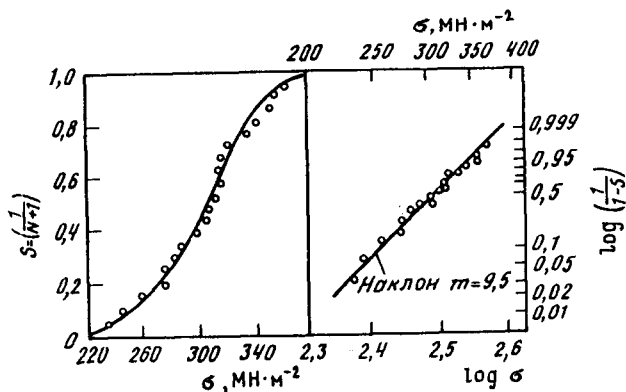


Рис. 3. Зависимость частоты разрушения от приложенного напряжения для керамики и металлов

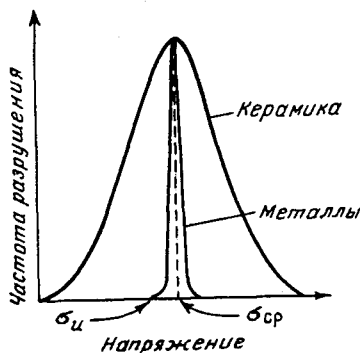


Рис. 4. Определение модуля Вейбулла из данных по испытанию прочности образцов на изгиб

разнообразных хрупких материалов. Распределение Вейбулла основано на гипотезе "слабого звена" в структуре материала.

Согласно Вейбуллу, вероятность  $S$  разрушения при

напряжениях, меньших  $\sigma$ , определяется соотношением

$$S = 1 - \exp \left[ -V \int^{\sigma} g(\sigma) d\sigma \right], \quad (18)$$

где  $V$  — напряженный объем;  $g(\sigma)$  — плотность распределения, которая в асимптотическом приближении представлена как некоторая степенная функция напряжения:

$$g(\sigma) = a(\sigma - \sigma_u)^k. \quad (19)$$

Предполагая, что материал имеет нулевую вероятность разрушения при некотором напряжении  $\sigma_u$ , из (18) и (19) можно получить следующее выражение:

$$S = 1 - \exp \left[ -V \left( \frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right], \quad (20)$$

где  $\sigma_0$  — нормирующий множитель;  $m$  — модуль функции распределения.

Соотношение (20) может быть переписано в форме

$$\ln \ln \left( \frac{1}{1-S} \right) = m \ln(\sigma - \sigma_u) - m \ln \sigma_0 + \ln V. \quad (21)$$

Типичный участок графика согласно уравнению (21), который используют для расчета модуля  $m$  по наклону линий, показан на рис. 4.

Значение модуля  $m$  обычно не превышает 10 для большинства керамических материалов, тогда как для металлов оно больше 50. Значение  $m$  характеризует разброс данных по прочности.

Кроме статистической природы, для прочности керамики характерна слабая ее зависимость от температуры в широком интервале температур до некоторой критической температуры, соответствующей изменению физи-

ко-химического состояния зернограницных фаз. Начиная с этой температуры, как правило, происходит резкое снижение прочности, обусловленное вязким течением по границам зерен. Поэтому одним из основных факторов, влияющих на температурную зависимость прочности керамических материалов, является состав и количество остаточных зернограницных фаз.

Другим фактором, оказывающим существенное влияние на прочность, является размер зерна в микроструктуре керамики. Прочность повышается с уменьшением размера зерна. Обычно при этом повышается и значение модуля функции статистического распределения прочности.

### Трещиностойкость

Поскольку прочность керамики является статистической характеристикой, зависящей от вероятности существования и распределения дефектов микроструктуры по объему (а следовательно, и от размера испытываемых образцов), то логичным было введение в практику механических испытаний определение такой характеристики, которая не зависела бы от распределения дефектов и была бы инвариантной по отношению к геометрическим размерам образца. Такой характеристикой является трещиностойкость (или вязкость разрушения), которую определяют по результатам испытаний образцов с предварительно введенной трещиной, размер которой заведомо превышает размеры возможных структурных дефектов — концентраторов напряжения.

Согласно теории Гриффитса, существующая в хрупком линейно-упругом материале трещина будет самопроизвольно распространяться при приложении нагрузки, если скорость высвобождения энергии деформации превышает прирост поверхностной энергии. Исходя из этого условия, может быть получено соотношение, связывающее разру-

шающее напряжение  $\sigma_c$ , длину трещины  $l$  и два свойства материала — модуль упругости  $E$  и поверхностную энергию  $\gamma$ :

$$\sigma_c = \lambda \sqrt{\gamma E / l}, \quad (22)$$

где  $\lambda$  — некоторый коэффициент, зависящий от коэффициента Пуассона и геометрии образца хрупкого материала.

Таким образом была введена характеристика трещиностойкости — поверхностная энергия разрушения. Данный подход в дальнейшем был распространен на случай квазихрупкого разрушения, то есть разрушения, сопровождающегося некоторой долей вклада необратимых нелинейных процессов в области вершины трещины. В этом случае величина  $\gamma$  в формуле (22) просто заменяется на сумму поверхностной энергии и удельной работы необратимых процессов у вершины трещины. Величину  $\gamma$  полагают постоянной, не зависящей от нагрузок, формы и размеров испытываемых образцов.

Несмотря на всю ее полезность, теория Гриффитса упрощает ряд более сложных явлений разрушения (например, субкритическое разрушение) и использование ее результатов затруднено для прогнозирования, например, поведения трещин сложных конфигураций в реальных изделиях. Эти трудности в значительной мере могут быть преодолены в рамках силового подхода, в принципиальном отношении адекватному теории Гриффитса. Согласно этому подходу, для решения вопроса о развитии трещины достаточно в рамках линейно-упругого приближения найти некоторые коэффициенты интенсивности напряжений, определяющие локальное распределение напряжений на контуре трещины.

Распределение напряжений в хрупком материале у

ТАБЛИЦА 4

## Свойства конструкционной керамики

Материал*	Прочность, МПа	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	Коэффициент термического расширения, 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>
1	300	3,6	3,3
2	1100	6,6	3,5
3	440	2,9	3,5
4	420	2-3	4,1
5	530	2,4	4,1
6	880	3,9	4,2
7	700	8	10,2
8	900	8	7
9	620	15	1-4

\* 1 — реакционносвязанный нитрид кремния, 2 — горячепрессованный нитрид кремния, 3 — нитрид кремния, спеченный под давлением газа, 4 — керамика  $\alpha$ -карбида кремния, 5 — керамика  $\beta$ -карбида кремния, 6 — горячепрессованный карбид кремния, 7 — частично стабилизированный диоксид циркония, 8 — трансформационно-упрочненный диоксидом циркония оксид алюминия, 9 — композиционный материал волокна карбида кремния в литиевом алюмосиликатном стекле.

вершины трещины описывается уравнением вида

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{r^{1/2}} f_{ij}(\theta), \quad (23)$$

где  $i, j$  — обозначения компонент тензора напряжений;  $r$  и  $\theta$  — радиус-вектор и угловая координата;  $K$  — коэффициент интенсивности напряжений. Постулируется, что трещина будет распространяться в том случае, когда величина  $K$  достигает критического значения  $K_c$  (при разрушении нормальным отрывом —  $K_{Ic}$ ). Величину  $K_{Ic}$  определяют по результатам испытаний образцов с предварительно введенными трещинами

и рассчитывают как

$$K_{Ic} = Y\sigma_c \sqrt{l}, \quad (24)$$

где  $\sigma_c$  — критическое напряжение;  $l$  — длина трещины;  $Y$  — некоторая корректирующая функция. Значение критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_{Ic}$  считается свойством материала.

В табл. 4 приведены примеры значений прочности и  $K_{Ic}$  для некоторых керамических материалов.

Если  $K_{Ic}$  — свойство материала, то, согласно уравнению (24), между прочностью и размером трещины существует соотношение  $\sigma \sim l^{-1/2}$  и, следовательно, в таком случае можно использовать в качестве параметра микроструктуры материала величину "критической длины трещины", подобно тому, как используется размер зерна или пор. Для повышения реальной прочности керамики следует стремиться к меньшим критическим размерам трещины, что достигается соответствующим дизайном микроструктуры и технологией.

Типичные значения критических коэффициентов интенсивности напряжений и критических длин трещин в керамических материалах и композитах (в сравнении с металлами) приведены в табл. 5.

Для получения очень прочных керамических материалов с разрушающим напряжением более 700 МПа следует стремиться к уменьшению числа и размеров трещин в материале.

Существуют, по крайней мере, два ряда явлений при разрушении керамики, остающихся вне концепции критического коэффициента интенсивности напряжений, а именно:

разрушение, сопровождающееся увеличением сопротивления распространению трещины с увеличением ее длины;

ТАБЛИЦА 5  
Типичные значения  $K_{Ic}$  и критических длин трещин

Материал	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	Критический размер трещины, мм
Оксид алюминия	3,5—4,0	25—33
Спеченный карбид кремния	3,0—3,5	18—25
Горячепрессованный нитрид кремния	4,0—6,0	33—74
Спеченный нитрид кремния	4,0—6,0	33—74
Сиалон	4,0—6,0	33—74
Оксид алюминия—карбид титана	4,2—4,5	36—41
Карбид кремния—борид титана	4,5	41
Нитрид кремния—карбид титана	4,5	41
Оксид циркония—оксид магния	9—12	165—294
Оксид циркония—оксид иттрия	6—9	74—165
Оксид алюминия—оксид циркония	6,5—15	86—459
Оксид алюминия—карбид кремния (нитевидные кристаллы)	8—10	131—204
Волокна карбида кремния в боросиликатном стекле	15—25	
Волокна карбида кремния в карбиде кремния	8—15	
Алюминий	33—40	
Сталь	44—66	

замедленное разрушение при субкритических нагрузках, происходящее вследствие взаимодействия материала с окружающей средой.

Первая из указанных проблем получила название проблемы так называемых *R*-кривых. Согласно существующим представлениям, процесс распространения трещины всегда многостадийен и может быть охарактеризован не



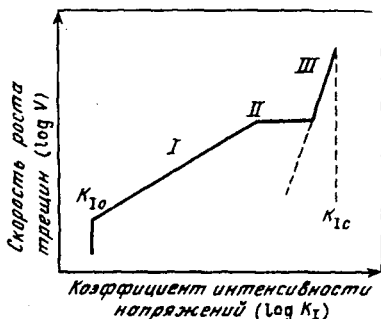


Рис. 5. Типичная зависимость скорости роста трещин от коэффициента интенсивности напряжений ( $K$  —  $v$ -диаграмма)

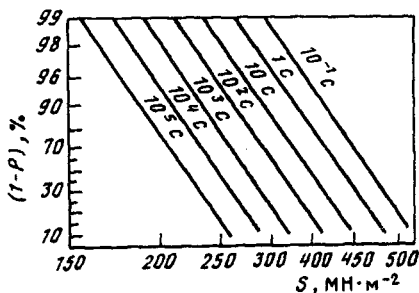


Рис. 6. Типичная  $S$ — $P$ — $T$ -диаграмма для корунда

единственным значением  $K_c$ , а его изменением  $\Delta K_R$  в процессе распространения трещины. Интервал изменения  $\Delta K_R$  от некоторого порогового ( $K_0$ ) до критического ( $K_c$ ) значения может быть выражен в терминах энергии разрушения  $R$ . Увеличение  $R$  с приращением длины трещины возможно только в том случае, если перед верши-

ной трещины развивается в процессе нагружения некоторая зона диссипации энергии. Считается, что чем больше интенсивность возрастания работы разрушения  $\partial R/\partial l$ , тем выше эксплуатационная надежность керамического материала. Способность к разрушению с возрастающими  $R$ -кривыми характерна для таких "вязких" керамик, как частично стабилизированный диоксид циркония, а также для ряда керамических композиционных материалов, армированных волокнами. С другой стороны, высокопрочные материалы на основе нитрида кремния и силанов не проявляют выраженных  $R$ -кривых при разрушении.

Явление замедленного разрушения керамики при значениях коэффициента интенсивности напряжений  $<K_{Ic}$  получило название усталости (статической или динамической — в зависимости от характера приложения нагрузки).

Зависимость скорости  $v$  распространения трещины от коэффициента интенсивности напряжений  $K$  схематически показана на рис. 5. Такие диаграммы называют кинетическими диаграммами трещиностойкости. В общем случае они включают три стадии, соответствующие различным кинетическим законам распространения трещины.

На стадии *I* скорость роста трещины лимитируется скоростью протекания химических реакций у ее вершины. На этой стадии выполняется эмпирическое соотношение

$$v = AK^n, \quad (25)$$

где коэффициенты  $A$  и  $n$  зависят от состава и структуры материала, а также от внешних условий (температура, состав среды).

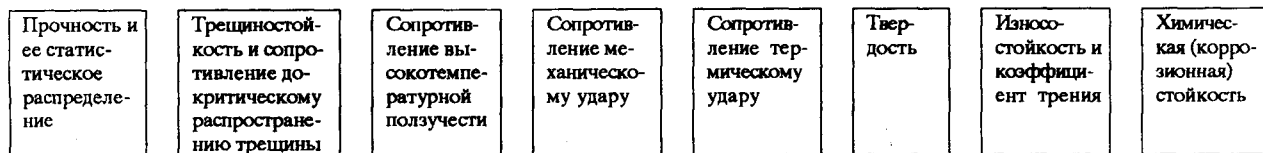
Стадия *II* характеризуется тем, что скорость роста трещины контролируется либо скоростью диффузии, либо подачей коррозионно-активной среды к вершине трещины.

На стадии *III* величина  $v$  определяется скоростью термически активируемых процессов разрушения, и наличие

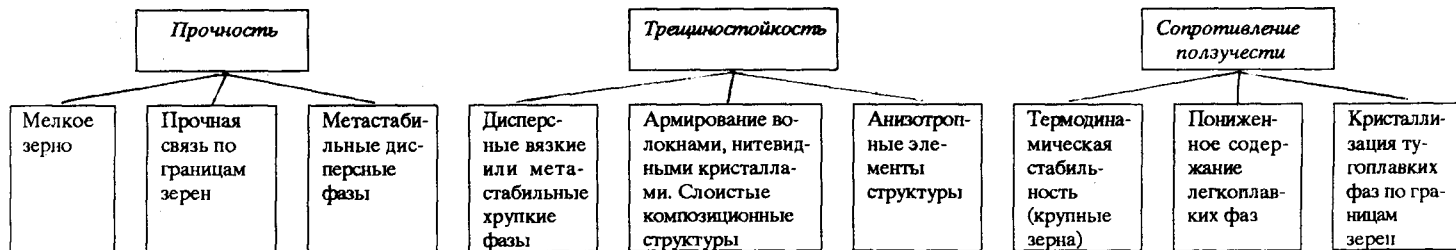
ТАБЛИЦА 6

# Концепция конструктивной керамики. Критерии оптимизации состава, микроструктуры и свойств

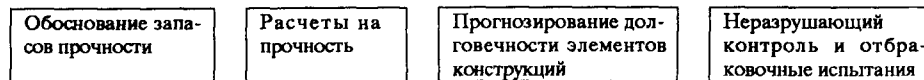
## Определяющие свойства



## Принципы формирования свойств



## Проблемы проектирования изделий



этой стадии характерно для разрушения керамики при высоких температурах.

Наиболее важной в практическом отношении является стадия *I*, поскольку ее протяженность определяет в основном кинетику разрушения и долговечность материала под нагрузкой. На основе экспериментально определяемых на образцах параметров *A* и *n* производят прогнозирование предельных сроков эксплуатации и допустимых рабочих напряжений. Для обеспечения высокой эксплуатационной надежности керамические детали подвергают так называемым проверочным испытаниям при напряжениях  $\sigma_p$ , меньших по величине, чем предельные напряжения. Минимальное время до разрушения  $t_{\min}$  при напряжении  $\sigma_a$  после таких испытаний может быть оценено как

$$t_{\min} = \frac{2}{A(n-2)\sigma_a^2 Y^2 K_{Ic}^{n-2}} \left[ \left( \frac{\sigma_p}{\sigma_a} \right)^{n-2} - 1 \right].$$

Для прогнозирования долговечности керамических материалов под нагрузкой учитывают еще и вероятностный фактор, используя так называемые *SPT*-диаграммы (*S* — рабочее напряжение, *P* — вероятность разрушения, *T* — время до разрушения). Пример экспериментальных *SPT*-диаграмм для корундовой керамики приведен на рис. 6.

### Ползучесть

Одним из основных критериев качества конструкционной керамики является высокое сопротивление ползучести — высокотемпературной деформации, происходящей в условиях постоянства действующих на керамический материал напряжений. Каждый материал способен выдерживать лишь определенную деформацию

ползучести, достижение которой приводит к разрушению. Поэтому для достижения высокой долговечности (времени до разрушения) необходимо стремиться к формированию структур, обеспечивающих минимальные скорости деформации ползучести.

Ползучесть — термически активируемый процесс и по зависимости скорости деформации ползучести и напряжения можно судить о механизмах элементарных актов деформации, лимитирующих скорость процесса. Обычно в высокотемпературной деформации принимают участие одновременно несколько элементарных процессов, но лимитирует макроскопическую скорость деформации лишь один из них.

Все теоретические модели механизмов деформации ползучести можно подразделить на две основные группы: модели, основанные на рассмотрении процессов решеточной деформации (перемещение дислокаций — консервативное и неконсервативное), и модели процессов, происходящих по границам зерен. Для керамических материалов характерны низкие значения плотности активных дислокаций, и поэтому основной вклад в деформацию ползучести дают, как правило, процессы диффузионного массопереноса и скольжения по границам зерен. В большинстве случаев при эксплуатационных температурах и напряжениях деформация ползучести конструкционной керамики осуществляется либо по механизму Набарро—Херринга (скорость ползучести лимитируется скоростью объемной диффузии), либо по механизму Кобла (диффузия по границам зерен).

В процессе высокотемпературной ползучести в материале происходят изменения микроструктуры: в местах концентрации напряжений, таких, как тройные стыки границ зерен, инородные включения, образуются микроскопические поры. В результате диффузионных процессов и процессов скольжения происходит увеличение объема

этих пор, образование микротрещин, их накопление и коалесценция, что приводит к образованию магистральной трещины и разрушению материала. Типичные значения энергии активации процесса ползучести корундовой керамики находятся в интервале 400—800 кДж/моль, карбидкремниевых материалов — от 140 (зернограничная диффузия кремния) до 790 кДж/моль (скольжение и переползание дислокаций в  $\alpha$ -SiC), нитридкремниевой керамики — лишь от 74 до 130 кДж/моль. В целом керамика на основе бескислородных соединений кремния более устойчива к высокотемпературной деформации по сравнению с оксидными керамическими материалами.

### Термопрочность

Когда температура вблизи одной из границ твердого тела быстро изменяется, в его объеме возникают термические напряжения и приводят при достижении некоторой предельной прочности к катастрофическому разрушению. Многочисленные оценки критерия термической прочности керамики обычно основаны на определении разности температур  $\Delta T$  между средней температурой твердого тела и температурой на его границе, при которой и возникает разрушение. В аналитической форме такой критерий обычно имеет вид

$$\Delta T \approx \sigma_m(1 - \nu)/\alpha E, \quad (26)$$

где  $\alpha$  — температурный коэффициент линейного расширения;  $E$  — модуль упругости;  $\nu$  — коэффициент Пуассона.

Различные модификации этого уравнения получены для ряда специальных случаев, возникающих в тех или иных реальных ситуациях, однако сравнение экспериментальных данных с рассчитанными по уравнению (26)

указывает на систематическое отклонение (экспериментальные значения, как правило, больше). Такое различие, помимо обычно принимаемой во внимание неадекватности моделей экспериментальным условиям, обусловлено также пренебрежением важным механизмом диссипации энергии, связанным с развитием волновых процессов в упругих средах, каковыми и являются большинство керамических материалов.

Рассмотрим простой случай гомогенного образца длиной  $L$  при температуре  $T_0$  на одном из концов, находящегося в контакте со средой с температурой  $T_1$  (большей) другим своим концом. Тепловой поток через границу образца пропорционален разнице температур:

$$-k \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} = h(T_1 - T|_{x=0}), \quad (27)$$

где  $k$  — коэффициент теплопроводности;  $h$  — коэффициент теплопередачи;  $x = 0$  относится к системе координат, связанной с границей образца.

Граничными условиями являются

$$T \Big|_{t=+0} = T_0, \quad \frac{dT}{dt} \Big|_{t=+0} = 0.$$

Решение уравнения переноса тепла для этого случая будет следующим:

$$T = T_0 + \gamma(T_1 - T_0) \exp(\pi\gamma^2 t) \int_0^t z^{-1/2} \times \\ \times \exp(-\pi\gamma^2 z - x^2/4\chi z) \operatorname{erf}[\gamma\pi^{1/2}(t-z)^{1/2}] dz, \quad (28)$$

где  $\chi = k/C_p\rho$  — термосопротивление;  $C_p$  — теплоемкость;  $\rho$  — плотность;  $\gamma = h/(\pi k C_p \rho)^{1/2}$ . С учетом представлений о переносе тепла упругими волнами сжатия

вдоль образца получим

$$\Delta T_{\text{ст}}(x, t) = \frac{\sigma_{\text{max}} v^{3/2} (vt - x)^{1/2}}{E \alpha \chi}$$

или

(29)

$$\Delta T_{\text{ст}} = \frac{\sigma_{\text{max}} C_p}{h' \alpha v_T},$$

где  $v_T = (\chi/t)^{1/2}$  — скорость тепловых волн;  $h' \neq h/\sqrt{\pi}$ . Это выражение и используется обычно при вычислениях термopочности керамики, особенно в случае высоких плотностей тепловых потоков.

### Прочность двухфазных систем

Важным этапом для развития представлений механики разрушения керамики было открытие механизма торможения трещин в частично стабилизированном диоксиде циркония. Сущность этого механизма заключается в торможении растущей трещины частицами тетрагональной модификации, находящимися в кубической (стабилизированной) фазе. При этом часть энергии растущей трещины расходуется на переход из тетрагональной фазы в моноклинную.

Для объяснения значения  $K_{Ic}$  для диоксида циркония (частично стабилизированного) была предложена формула

$$K_{Ic} = K_{\text{матрицы}} + 2\sigma(2r/\pi)^{1/2}, \quad (30)$$

где  $K_{\text{матрицы}}$  — коэффициент интенсивности напряжений матрицы;  $r$  — радиус зоны перед трещиной.

Второй член в уравнении (30) описывает по аналогии пластическую часть, используемую обычно для объяснения трещиностойкости ковких металлов.

Уравнение для  $r$  можно выразить по аналогии сле-



дующим образом:

$$r = 1/2 \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma} \right)^2 \left[ \Delta e_{ij}^T f_{ij}(\theta) \right]^2. \quad (31)$$

Увеличение коэффициента интенсивности напряжений вследствие трансформационного упрочнения можно теперь рассчитать, комбинируя (30) и (31):

$$\Delta K_{Ic} = e_{ij}^T E V_f \sqrt{n} \cdot f(a/n, \nu), \quad (32)$$

где  $V_f$  — объемная доля трансформированных частиц;  $f(a/n, \nu)$  — функция длины трещины и ее геометрии;  $E$  — модуль упругости.

Коэффициент интенсивности напряжений полностью стабилизированного  $ZrO_2$  порядка  $3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , а частично стабилизированного (8,1 мол. %  $MgO$ ) —  $6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Эта величина того же порядка, что и предсказанное значение в приведенном выше уравнении (32).

Таким образом, в общем виде концепцию конструкционной керамики можно представить в табл. 6 (см. вкл.), в которой указаны методические подходы к решению проблемы взаимосвязи механических и тепловых свойств, структуры и состава (композиции) и их оптимизации.

## ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ

Элементами микроструктуры керамики, взаимосвязанными с параметрами технологического процесса и определяющими уровень механических свойств, являются различные плоские и трехмерные дефекты, и прежде всего микротрещины, расположенные между зернами и тем или иным образом взаимодействующие с ними (рис. 7). На рисунке показаны примеры различных элементов микроструктуры, которые определяют механизмы разрушения керамики: субкритическое подрастание трещины, торможение и раздвоение трещин, коалесценция микротрещин и выдергивание анизотропных частиц. Ползучесть при высоких температурах зависит от сдвига по границам зерен и диффузии; скорость ползучести становится значи-

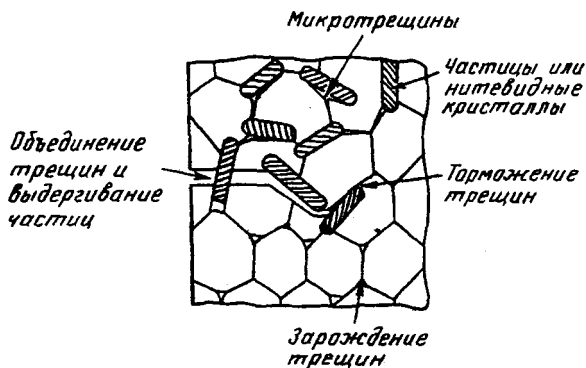


Рис. 7. Дефекты в структуре керамики, упрочненной частицами или нитевидными кристаллами

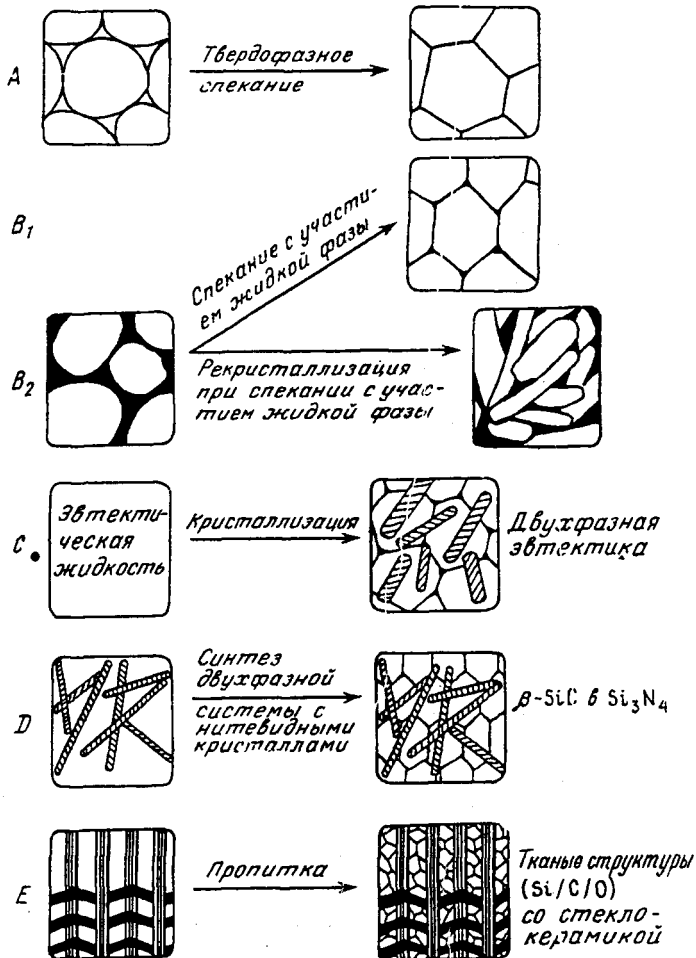
тельной при высоких температурах, когда размягчается аморфная фаза, остающаяся после жидкофазного спекания по границам зерен.

Микроструктура керамики зависит от метода получения, некоторые ее примеры показаны на рис. 8. Твердофазное спекание может быть использовано в ряде случаев, таких, как жарбид кремния с добавками бора и углерода для получения почти однородной морфологии зерен. Жидкофазное спекание используют для керамики на основе нитрида кремния (рис. 8,  $B_2$ ), например из порошков  $\beta$ -нитрида кремния с 10 об. % силикатной фазы, имеющей температуру эвтектики до  $1600^\circ\text{C}$ . Для таких материалов характерны большая прочность, но и ограниченные возможности применения при высоких температурах. Возможны различные состояния остаточной зернограницной фазы после спекания: от стеклообразного до полностью закристаллизованного, как в случае с остаточной фазой состава алюмоиттриевого граната. Альтернативным процессом является кристаллизация оксинитридного стекла с образованием оксид-оксинитридной стеклокерамики (рис. 8,  $C$ ).

Примеры композитов, включающих в себя нитевидные кристаллы или тканые структуры, приведены на рис. 8,  $D$ ,  $E$ .

Микроструктура прочной керамики должна быть, вероятно, многофазной с кристаллами анизотропной формы и не содержать стеклофазы. Поэтому в технологии жидкофазного спекания часто используют термообработку для кристаллизации аморфных зернограницных фаз. Примером может служить кристаллизация аморфных фаз при получении материалов в системе  $\text{Me}-\text{Si}-\text{O}-\text{N}$  с последующим горячим изостатическим прессованием для сведения количества стеклообразной фазы до минимума.

Присутствие межзеренной стеклообразной фазы может



приводить к увеличению значения коэффициента интенсивности напряжений  $K_{Ic}$  при высоких температурах из-за торможения трещин вязкими участками этой фазы, однако при этом происходит зависящее от времени замедленное разрушение, сопровождающееся образованием пустот в структуре по границам зерен. Волокна, нитевидные кристаллы и дисперсные частицы также могут улучшить  $K_{Ic}$ , но эти элементы композиционных структур обуславливают деградацию механических свойств при высоких температурах, когда начинаются взаимодействия на поверхности раздела армирующий элемент—матрица. Высокотемпературный эффект упрочнения может быть обеспечен в том случае, если на такие армирующие элементы наносят барьерные покрытия.

### Микротрещины, обусловленные технологическим процессом

Выше было отмечено, что разрушение керамики происходит из-за присутствия в ее микроструктуре микротрещин различных типов и размеров. Прочность материала увеличивается с повышением критического коэффициента интенсивности напряжений и с уменьшением размера трещины как уже существующей, так и возникающей в процессе эксплуатации или испытаний. Это соотношение представлено уравнением (24).

Рассмотрим трещины, возникающие в процессе технологических переделов. Рисунок 9 схематически

Рис. 8. Различные микроструктуры керамики и методы их получения  
 $A$  — твердофазное спекание, например  $SiC$  с добавками бора и углерода;  $B_1$  — спекание с использованием жидкой фазы, например горячепрессованный  $Si_3N_4$  с добавками оксидов магния и алюминия;  $B_2$  — спекание с использованием жидкой фазы, например  $Si_3N_4$  и стекло;  $C$  — закристаллизованное стекло, например  $Si_2N_2O$  с добавлением алюмоиттриевого граната;  $D$  — композиты, например нитевидные кристаллы  $\beta-SiC$  в нитриде кремния;  $E$  — композиты, армированные тканью, например из волокон  $(SiC + O)$  с аморфной матрицей

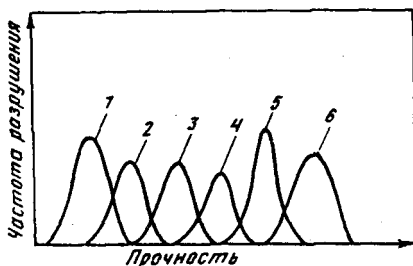


Рис. 9. Связь частоты разрушения и прочности в зависимости от различных популяций микротрещин

1 — мягкие агломераты; 2 — жесткие агломераты; 3 — поры; 4 — включения; 5 — крупные зерна; 6 — поверхностные трещины

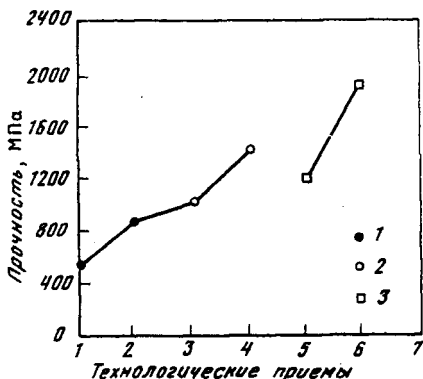


Рис. 10. Изменение прочности для трех разных типов керамических материалов при различных технологических приемах

1 —  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30 \text{ об.} \% \text{ ZrO}_2$  (удаление агломератов); 2 —  $\text{ZrO}_2$  (удаление органических включений); 3 —  $\text{ZrO}_2 + 30 \text{ об.} \% \text{ Al}_2\text{O}_3$  доуплотнение горячим изостатическим прессованием)

показывает влияние различных популяций трещин на потенциальную прочность. Величина этих популяций произвольная и зависит от природы материала и его

технологии. Значение прочности, соответствующее каждой популяции, будет зависеть от размеров неоднородности структуры материала. Разные популяции могут частично перекрываться друг с другом. Изменение технологии (или модификация микроструктуры), устраняющее ту или иную популяцию микротрещин, увеличивает минимальную прочность. Таким образом, главная проблема технологии — поиск процессов, исключающих ту или иную популяцию микротрещин и, следовательно, увеличивающих среднюю прочность.

Рисунок 10 представляет среднюю прочность трех образцов керамики в зависимости от последовательных изменений технологического процесса. Эти данные были получены с привлечением результатов исследований поверхности излома для определения типа трещины в изломе и взаимосвязи количества трещин с тем или иным технологическим процессом. Следует заметить, что тип трещин не всегда однозначно определяем и, кроме того, не очень легко уменьшить количество трещин путем простого набора технологических приемов.

Основные популяции дефектов, которые могут быть идентифицированы и устранены в процессе изготовления керамики: 1) мягкие агломераты — группы частиц, объединенные посредством сил Ван-дер-Ваальса. Эти частицы могут быть легко разделены с помощью обработки поверхности порошков; 2) твердые агломераты образуются (или сохраняются), когда порошки кальцинируют или предварительно спекают и затем компактируют. Так как объемная плотность агломератов может быть различна и отличаться от плотности окружающего порошка, трещины и пустоты могут образовываться при спекании из-за различной усадки; 3) органические включения — волокна, нити и т.д., попавшие в порошок при засыпке и оставляющие нерегулярные пустоты при дальнейшем обжиге; 4) неорганические (крупные) включения — как правило,

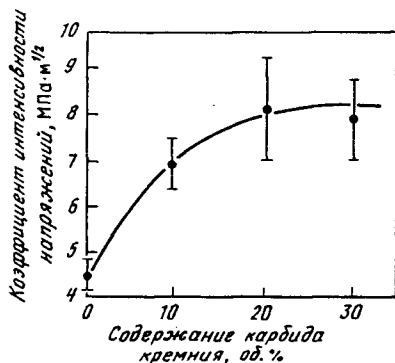


Рис. 11. Зависимость коэффициента интенсивности напряжений в композите  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — нитевидные кристаллы SiC от содержания нитевидных кристаллов

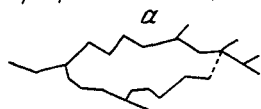
они вводятся как загрязнения при производстве порошков. Эти включения обычно выявляются при исследовании изломов. Так как термическое расширение и(или) упругие свойства таких включений отличаются от матрицы, локализованные напряжения развиваются внутри и вокруг включения при охлаждении образцов и(или) при последующем нагружении.

При определенных условиях очень маленькие трещины на поверхности раздела включение/матрица могут развиваться до больших трещин. Анализ этой проблемы показал, что условия для образования микротрещины зависят не только от значения приложенного напряжения, но и от размера включений.

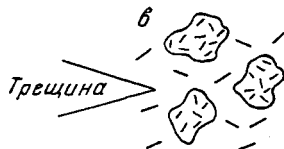
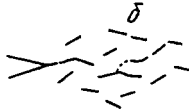
Обычно при формовании используют коллоидные суспензии или сухое прессование. После оформления сырой заготовки шликерным литьем производят удаление органической компоненты, холодное изостатическое прессование порошковых компактов для уплотнения структуры



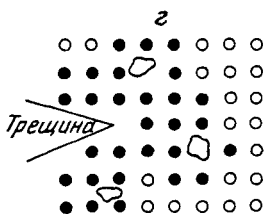
Переориентация трещин



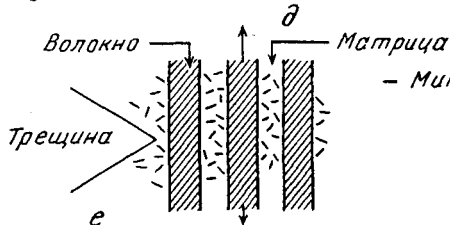
Ветвление трещин



— Микротрещины  
 Частицы с высокой плотностью микротрещин

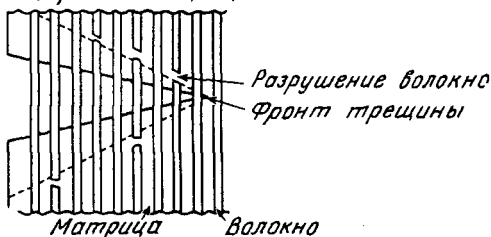


● Трансформированные частицы  
 ○ Нетрансформированные частицы  
 Частицы с микротрещинами



— Микротрещины

Поверхность трещины



Разрушение волокна  
 Фронт трещины

Матрица Волокно

Рис. 12. Особенности микроструктуры композитов керамика— керамика и их связь с развитием микротрещин

и уменьшения размера пор, образованных органической составляющей, и затем спекание.

### Особенности микроструктуры композитов

Необходимость повышения трещиностойкости керамики при сохранении уровня прочности привела к новым идеям получения керамики с использованием двухфазной системы, роль которой играют частицы — пластинки, нитевидные кристаллы и др. Такие композиты керамика—керамика оказались весьма перспективными для конструкционного применения при высоких температурах.

Увеличение критического коэффициента интенсивности напряжений для оксида алюминия при добавлении нитевидных кристаллов карбида кремния показано на рис. 11. Такое значительное увеличение  $K_{Ic}$  происходит вследствие ряда причин, наиболее важные из которых: а) выгибание фронта трещины и ее переориентация; б) ветвление трещин; в) образование микротрещин в матричной фазе; г) образование мостиков связей между поверхностями трещины; д) вытягивание волокон из матрицы; е) трансформационное упрочнение (если такая фаза существует в композите).

Схематическое представление некоторых из этих предложенных механизмов дано на рис. 12, *a—e*, и их существование доказано в большом числе экспериментальных работ.

## ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Общая схема всех переделов керамической технологии включает синтез порошков заданного химического, фазового и гранулометрического составов, подготовку порошков к формованию, формование сырых заготовок, высокотемпературную консолидацию, финишную обработку и контроль качества (табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

### Переделы керамической технологии

Синтез порошков
Подготовка порошков к формованию
Формование
Высокотемпературная консолидация
Финишная обработка
Контроль качества

### Синтез порошков

Обеспечение необходимого качества порошков является ключевой проблемой. Очевидно, что качество порошков наследуется в материале и изделии, и существует

ТАБЛИЦА 8

Методы синтеза порошков

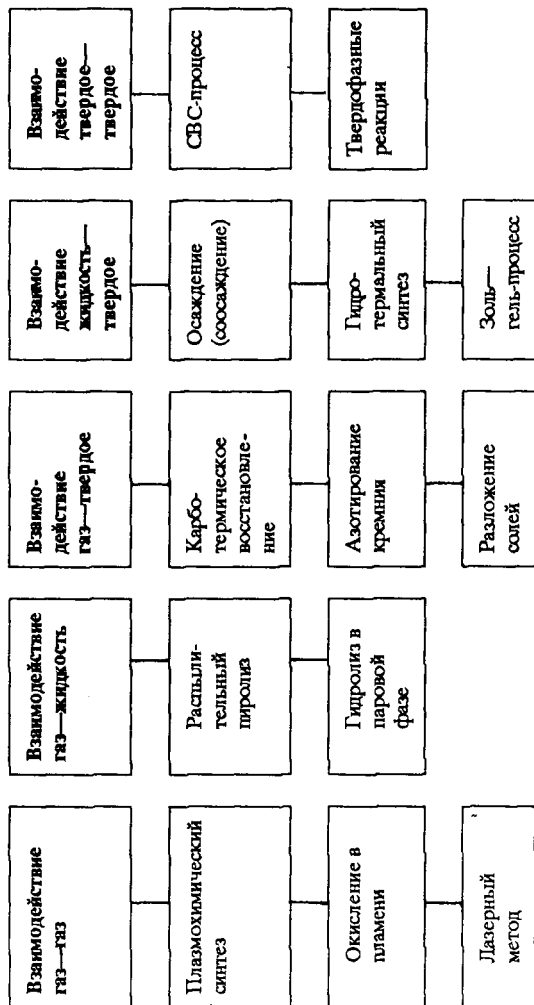


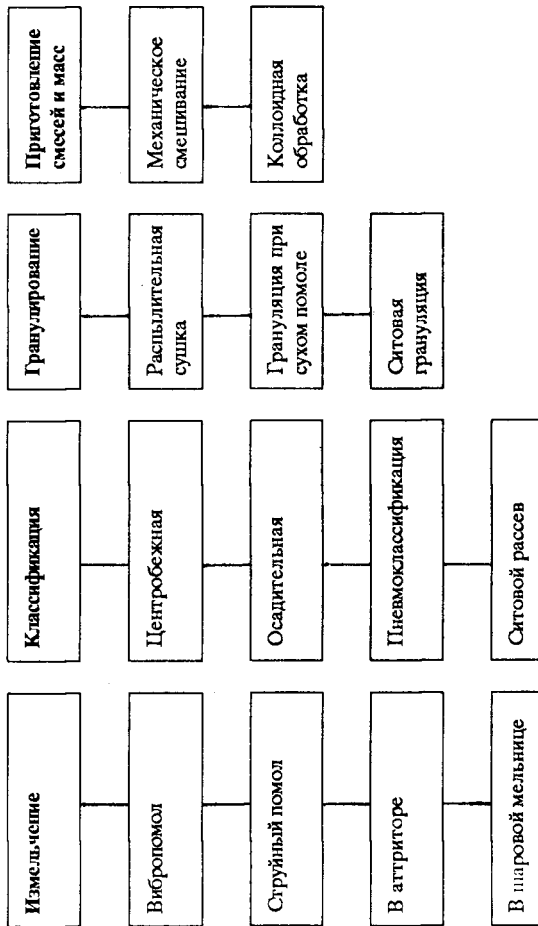
ТАБЛИЦА 9

**Химические методы получения порошков  
для технической керамики**



ТАБЛИЦА 10

## Процессы подготовки порошков



определенное мнение о том, что порошки, соответствующие требованиям технологии высокопрочной и трещиностойкой керамики, могут быть получены только методами химического синтеза, а не традиционными видами механической обработки сырья.

В табл. 8 приведена классификация методов синтеза порошков по типу химических реакций, проходящих в процессе изменения фазового состава компонентов. В технологии современной керамики наибольшее распространение получили газофазные и газотвердофазные методы (для синтеза нитридов и карбидов); жидко-твердофазные методы (для синтеза оксидов) и твердофазные методы (самораспространяющийся высокотемпературный синтез). Такие процессы позволяют получать порошки высокой чистоты (содержание примесей менее  $10^{-3}\%$ ) и дисперсности (удельная поверхность более  $20 \text{ м}^2/\text{г}$ , размер частиц менее  $100 \text{ нм}$ ). Однако имеется еще много проблем, требующих решения, например проблема разрушения "жестких" агломератов, образующихся в процессах с участием жидкой фазы.

Значительные проблемы возникают и в процессах подготовки порошков (табл. 9), особенно коллоидной обработки для приготовления композиционных смесей ультрадисперсных порошков и дискретноармированных композитов. Это связано с трудностью достижения равномерного распределения компонентов в структуре композита, что необходимо для однородных свойств материала. Поэтому важным этапом технологии керамических композиционных материалов является предварительная коллоидная обработка порошков в специальных средах, способствующая дезагломерированию и повышению устойчивости к седиментации, наряду с применением ультразвука и других высокоинтенсивных воздействий.

В отличие от порошкового сырья для традиционных

керамических материалов к порошкам для технической керамики предъявляются более жесткие и во многом специфические требования. Наиболее важные из них следующие.

1. Чистота продукта. Под этим подразумеваются не только жесткие требования по суммарной концентрации примесей, но также соотношение фазовых составляющих, соблюдение стехиометрии и т.д. В случае многокомпонентных порошков важное значение придается однородности распределения элементов и не только в интегральной совокупности, но и в объеме отдельных частиц.

2. Дисперсность продукта. Это требование обусловлено стремлением повысить прочность материала и понизить энергетические затраты при спекании за счет применения активных порошков с ультрамелким размером частиц. Однако очень часто простое увеличение дисперсности не приносит ожидаемых результатов из-за трудностей формирования оптимальной микроструктуры при компактировании ультрадисперсных порошков. Это обуславливает дополнительные специфические требования к таким порошкам.

3. Оптимальный гранулометрический состав. Наилучшие результаты в процессах компактирования и спекания субмикронных порошков дают системы с гранулометрическим составом, близким к монофракционному.

4. Благоприятная морфология частиц. С точки зрения компактируемости наиболее привлекательны порошки с глобулярной формой индивидуальных частиц. Иногда необходимы специфические требования к форме частиц, например в виде коротких волокон. Порошки, имеющие такие морфологические особенности, используют для армирования композиционных материалов с керамической матрицей.



**5. Отсутствие агломератов.** Последнее требование становится актуальным для порошков с субмикронным размером частиц, которые склонны к образованию прочных многочастичных образований. Присутствие агломератов в структуре компакта приводит к локальному колебанию плотности в объеме сырой заготовки, что является причиной развития структурных дефектов в материале во время спекания.

В стадии промышленного освоения или исследовательской проработки находится значительное число технологических методов получения порошков для технической керамики. Наиболее перспективные из них можно объединить в две большие группы:

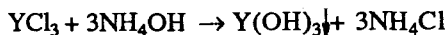
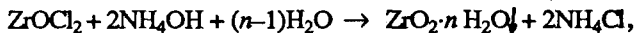
а) методы, в основе которых лежат процессы жидкофазного химического синтеза;

б) методы, в основе которых лежат процессы газофазного химического синтеза.

### *Жидкофазные методы синтеза порошков*

Среди жидкофазных методов как наиболее простой и распространенный выделяется метод осаждения или (в случае получения многокомпонентных порошков) метод соосаждения из растворов минеральных солей или органических соединений. В основе метода лежат обменные химические реакции в жидкой фазе с выделением полупродукта в виде нерастворимого осадка, содержащего необходимые катионы. Путем дальнейшей термохимической обработки полупродукта получают порошки с необходимыми фазовым и элементным составами. Примером такого типа реакций может служить процесс синтеза порошков диоксида циркония со стабилизирующими добавками. Водный раствор оксихлорида циркония, содержащий хлорид иттрия в необходимой концентрации, смешивают с водным раствором аммиака

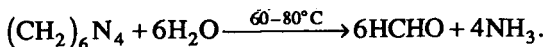
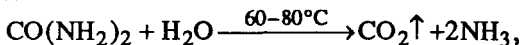
(осадитель). В результате совместно протекающих обменных реакций



в осадок выпадает смесь гидратированного оксида циркония и гидроксида иттрия. После промывки осадка для удаления хлорида аммония он подвергается термической обработке с целью разложения гидроксидов и кристаллизации продукта. В зависимости от исходных компонентов раствора и типа реакции продукт может быть в виде гидроксида, минеральных солей или органических соединений. К достоинствам метода осаждения следует отнести простоту технической реализации, высокую производительность. Однако в силу быстрого протекания реакции, а также из-за неоднородности по объему реакционной зоны при смешении раствора и осадителя оказывается весьма сложным контролировать кинетику зародышеобразования и роста частиц. Вследствие этого порошки, получаемые методом осаждения, обычно имеют очень широкое распределение частиц по размерам, часто сильно агломерированы. Специальные технологические приемы (применение ПАВ как замедлителей реакции, повышение однородности в зоне реакции за счет распыления одного из реагентов и контролируемой подачи реагентов в зону реакции) усложняют технологию без радикального положительного эффекта.

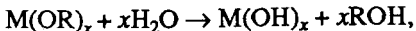
С целью получения порошков с узким распределением частиц по размерам и оптимальной морфологией разработаны модифицированные методы осаждения с контролируемой кинетикой нуклеации и роста. Среди них наиболее известны метод гомогенного осаждения и метод контролируемого гидролиза алкоголятов металлов. Отличительной чертой метода гомогенного осаждения

является то, что осадитель поставляется в раствор в результате разложения промежуточного соединения. Этим достигается однородность реакционных условий по объему реактора. В качестве соединения-поставщика осадителя применяют, например, мочевины или гексаметилентетрамин, которые при нагреве разлагаются с выделением аммиака:



При использовании легко гидролизующихся солей, например оксихлорида циркония  $\text{ZrOCl}_2$ , осадитель оказывается не нужен. Полупродукт в виде частиц гидратированного оксида получают простым кипячением раствора.

Метод контролируемого гидролиза алкоголятов применяют для получения сверхчистых ультрамелких порошков с узким гранулометрическим составом. Реакция гидролиза алкоголятов протекает по следующей схеме:



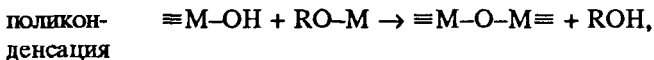
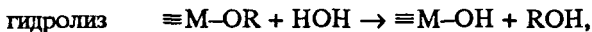
где М — металл с валентностью  $x$ ;  $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n = 1, 2, \dots$

Скорость нуклеации и роста регулируется в данном случае соотношением концентраций реагентов и растворителя, применением катализаторов или замедлителей реакции.

Методы с контролируемой кинетикой нуклеации и роста для получения порошков с высокими требованиями по дисперсности и гранулометрическому составу требуют экстремально низких концентраций реагентов в растворе. Вследствие этого производительность данных методов крайне низка. Для реализации этих методов в промышленном масштабе необходима разработка специализированного оборудования с жестким контролем технологических параметров. Кроме того, поскольку методы с

контролируемой кинетикой нуклеации и роста являются модифицированной разновидностью метода осаждения, им присущ и принципиальный недостаток последнего, заключающийся в том, что при синтезе многокомпонентных порошков сложно обеспечить однородное распределение элементов в продукте из-за неодновременного осаждения катионов различной природы.

В этом плане более перспективны методы, в основе которых лежит так называемый золь—гель-процесс. Сущность золь—гель-метода сводится к выделению из маточного раствора макромолекул в виде полимеризованных цепочек или трехмерных сеток, содержащих катионы, смешанные на атомном уровне. Образование полимерных гелей в растворе достигается в результате одновременного протекания двух реакций — гидролиза и поликонденсации:



где М — катион металла (в данном случае четырехвалентный),  $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n = 1, 2, \dots$

В результате реакции поликонденсации образуются мостиковые кислородные связи между катионами и формируется сетка полимерного геля. Степень и кинетика полимеризации зависят от соотношения скоростей реакций гидролиза и поликонденсации, которое может регулироваться с природой исходных соединений, концентрационными соотношениями в системе, температурой и т.д. В результате гелеобразования катионы как бы "замораживаются" в полимерной сетке, за счет чего достигается их смешение на атомном уровне.

Общим для описанных выше жидкофазных химических методов является их двухстадийность. То есть процесс получения порошков подразделяется на два этапа:

1) получение полупродукта (осадок в методе осаждения, ксерогель в золь—гель-технологии и т. д.);

2) формирование порошков путем химикотермической обработки полупродукта (пиролиз, термолиз, азотирование, карбонизация и т.д.).

Применение высоких температур на второй стадии неизбежно приводит к снижению дисперсности получаемых таким образом порошков. Повысить дисперсность помогают некоторые технологические приемы: формирование "рыхлой" дезагрегированной структуры полупродукта, получаемого на первой стадии процесса; сушка в органических жидкостях с малым поверхностным натяжением; криосушка; термическая обработка полупродукта в кипящем слое; снижение температуры кристаллизации за счет введения искусственных центров кристаллизации и т.п. Наиболее радикальный результат дает применение гидротермальной кристаллизации полупродукта. Гидротермальная обработка очень часто объединена с первой стадией процесса, например с осаждением.

### *Газофазные методы синтеза порошков*

Основным признаком процессов этого типа является то, что химические реакции образования, а иногда и кристаллизация частиц происходят в газовой среде. Это обуславливает специфические особенности протекания процессов нуклеации, роста и кристаллизации частиц. Газофазные реакции, лежащие в основе методов получения порошков для технической керамики, отличаются большим разнообразием. Это может быть взаимодействие газообразных реагентов между собой и газом-носителем с последующей конденсацией продукта. Такого типа реакции лежат в основе методов испарения—конденсации. Типичным примером может служить плазмохимический метод синтеза порошков. Для данной группы методов

большое значение имеет кинетика процессов нуклеации и роста частиц из газовой фазы.

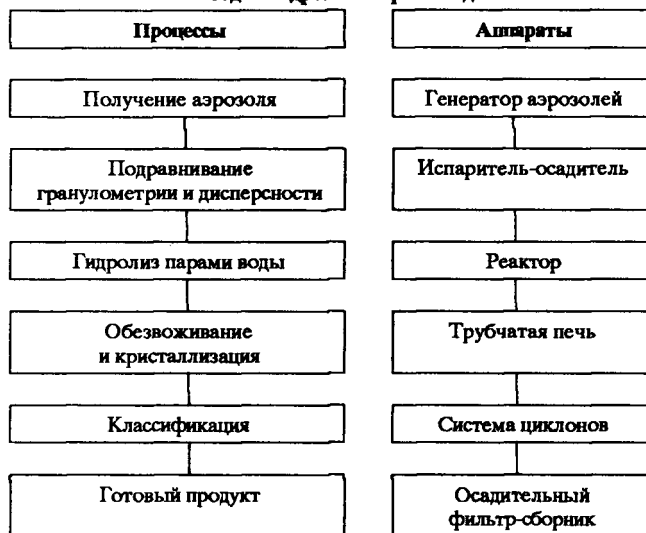
В основе другой большой группы газофазных методов лежит гетерофазное взаимодействие между мельчайшими частицами одного из реагентов, взвешенных в газе, и газовой средой — аэрозольные методы. В отличие от группы методов испарения—конденсации в таких процессах в зону реакции подаются уже сформированные частицы исходного вещества в виде аэрозоля. Готовый продукт наследует дисперсные и часто морфологические характеристики аэрозоля, подаваемого в зону реакции. При использовании методов аэрозольной группы в результате разделения стадий формирования частиц и собственно химического взаимодействия открываются более широкие возможности регулирования дисперсности и гранулометрического состава получаемых порошков. К аэрозольным методам относятся методы распылительного пиролиза, гидролиза парами воды, отчасти криохимический метод получения порошков.

Большим достоинством газофазных методов является то, что в отличие от жидкофазных для них существуют более широкие возможности для реализации в установках с непрерывным циклом, включая термохимическую обработку полупродукта, его кристаллизацию с дальнейшей классификацией порошков. В табл. 11 приведена технологическая схема получения сверхчистых монофракционных порошков из алкоголятов металлов методом гидролиза парами воды.

Исходный аэрозоль, состоящий из мельчайших капель жидкого алкоголята, получают в генераторе аэрозолей распылением, сжатым газом, ультразвуком, испарением—конденсацией и др. Далее потоком газа аэрозоль транспортируется в испаритель-осадитель, где за счет вторичных циклов испарение—конденсация подравнивается гранулометрический состав капель и регулируется дисперс-

ТАБЛИЦА 11

**Технологическая схема синтеза порошков  
методом гидролиза парами воды**



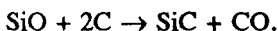
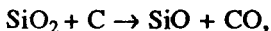
ность. После этого аэрозоль подается в реактор, где капли алкоголята гидролизуются в результате гетерофазного взаимодействия с парами воды. Продукт гидролиза — частицы гидратированного оксида в потоке газа транспортируются далее в трубчатую печь, где происходит обезвоживание и кристаллизация. Отделение агломерированных кластеров происходит в системе циклонов классификатора, после чего готовый продукт собирается на электростатическом фильтре.

*Методы получения порошков  
бескислородных соединений*

Керамические материалы на основе карбида и нитрида кремния считаются наиболее перспективными для исполь-

зования в качестве конструкционных материалов, особенно для высокотемпературных приложений. Среди методов получения порошкового сырья для керамики из карбида и нитрида кремния необходимо выделить следующие: метод восстановления кремнезема, метод прямого синтеза, метод газовых реакций, плазмохимический метод, пиролиз кремнийсодержащих полимеров.

Метод восстановления диоксида кремния является наиболее широко используемым методом получения порошков карбида кремния и может быть модифицирован и для получения порошков нитрида кремния. По этому способу тонкодисперсный диоксид кремния восстанавливают углеродом в инертной среде или в среде азота при температуре до 1800°C. Реакции восстановления и карбидизации можно описать следующими уравнениями:

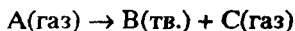


Полученный продукт тщательно очищают от остатков диоксида кремния и углерода промывкой в плавиковой кислоте с последующим обжигом в восстановительной атмосфере.

Порошки, получаемые по этому методу, как правило, крупные и сильно агломерированы.

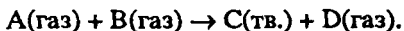
Метод прямого синтеза применяется для получения порошков карбида кремния. Высокодисперсные порошки кремния и углерода смешивают, компактируют и нагревают до температуры начала СВС-процесса. Как и в методе восстановления кремнезема, порошки получаются крупными и агломерированными.

В основе метода газовых реакций лежат газофазные реакции между парами соединений металлов следующего типа:

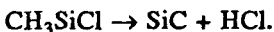




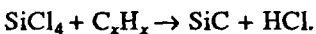
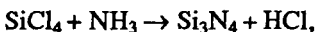
или



Первый тип реакций представляет собой реакции термического разложения, например



Часто в качестве исходных используются хлориды металлов:



Плазмохимический метод относится к разновидности метода газовых реакций. В этом случае газофазные реакции проводят в реакторе с плазменным нагревом. По данному методу получают порошки как карбида, так и нитрида кремния.

В табл. 12 приведены схемы протекания реакций в плазме, используемых для синтеза тех или иных соединений.

Несмотря на значительный прогресс, в плазменном синтезе порошков существует довольно много нерешенных проблем. Ниже перечислены некоторые из них.

**Увеличение выхода реакции.** Эффективность реакции в плазменном реакторе не очень высокая. Например, выход порошка карбида кремния из смеси тетрахлорида кремния и метана порядка 55% (по кремнию). В некоторых реакциях максимальный выход составляет порядка 80%.

**Повышение производительности.** Большинство экспериментальных реакторов имеют энергию 50 кВт, и их производительность составляет несколько грамм карбида или нитрида кремния в минуту, хотя сообщается и о производительности 10—12 г/мин для карбида кремния.

ТАБЛИЦА 12

Химические реакции для получения порошков  
технической керамики

Материал	Исходное сырье	Предполагаемая реакция
AlN	Порошок Al, N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	$\text{Al} + 1/2 \text{N}_2 \text{ (или NH}_3\text{)} = \text{AlN}$
TiN	Порошок Ti или TiH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	$\text{Ti} + 1/2 \text{N}_2 \text{ (или NH}_3\text{)} = \text{TiN}$
TiC	Порошок TiO <sub>2</sub> , Ti, TiH <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	$\text{TiH}_2 + \text{CH}_4 = \text{TiC} + 3\text{H}_2$ $\text{Ti} + \text{CH}_4 = \text{TiC} + 2\text{H}_2$ $\text{TiO}_2 + 3\text{CH}_4 = \text{TiC} + 2\text{CO} + 6\text{H}_2$
TiB <sub>2</sub>	Ферротитан, ферробор	$\text{Ti} + 2\text{B} = \text{TiB}_2$
B <sub>4</sub> C	Порошок В или В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub>	$4\text{B} + \text{CH}_4 = \text{B}_4\text{C} + 2\text{H}_2$ $2\text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{CH}_4 = \text{B}_4\text{C} + 6\text{CO} + 14\text{H}_2$
WC	Порошок W или WO <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub>	$\text{W} + \text{CH}_4 = \text{WC} + 2\text{H}_2$ $\text{WO}_3 + 4\text{CH}_4 = \text{WC} + 3\text{CO} + 8\text{H}_2$
SiC	Порошок Si или SiO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	$\text{Si} + \text{CH}_4 = \text{SiC} + 2\text{H}_2$ $\text{SiO}_2 + 3\text{CH}_4 = \text{SiC} + 2\text{CO} + 6\text{H}_2$

Упорядочение системы сбора продуктов. Заметной трудностью, которая ограничивает масштаб получения порошка, является система сбора продуктов. Фильтрующая система обычно закупоривается, вследствие чего обратное давление уменьшает скорость реакции. Параллельные системы фильтров из стекла могут помочь преодолеть этот недостаток, но одна из наиболее подходящих систем для этого содержит оснастку из фторопласта, нестойкую при высоких температурах. Использование фторопластовой оснастки в комбинации с охладителем увеличивает долговечность реактора.

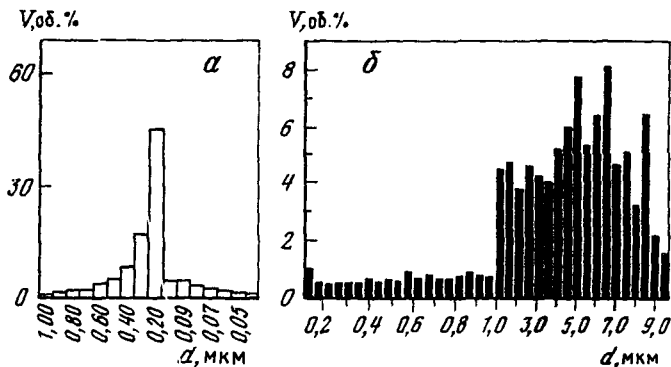


Рис. 13. Распределение частиц по размерам в порошках, полученных плазмохимическим синтезом  
 а — карбид кремния; б — нитрид алюминия

**Предотвращение окисления порошка.** Известно, что очень мелкие частицы карбида или нитрида кремния легко окисляются при рабочей температуре, даже если предотвратить образование свободного кислорода в реакторе. Частицы порошка могут адсорбировать фториды, что приводит к другим реакциям в коллекторе. Термогравиметрический анализ таких систем показывает, что эти органические реагенты могут быть удалены только при температурах больших  $300^{\circ}\text{C}$ . Образовавшийся слой из фторидов предохраняет от немедленного окисления частицы и может оставаться значительное время, если порошок хранится в гексане.

**Упаковка ультрадисперсного порошка.** Ультрадисперсный порошок очень трудно использовать и упаковывать. Ультрадисперсные порошки карбида и нитрида кремния к тому же опасны для здоровья. Для сбора ультрадисперсного порошка используют различные виды оснастки из фторопласта. Порошок,

собранный в оснастку, затем отмывают в растворителе, например в гексане, и фильтруют через стеклянный фильтр. Порошок с фильтра сушат и компактируют до плотности порядка 0,5—0,6.

Распределение частиц по размерам для порошка карбида кремния, полученного в плазменном реакторе с использованием тетрахлорида кремния и метана, показано на рис. 13, а, а дисперсность порошка нитрида алюминия, полученного с использованием порошка алюминия и аммиака — на рис. 13, б.

Методом термического разложения кремнийсодержащих полимеров получают в основном волокна, но метод используют и для получения порошков. Например, порошки карбида кремния образуются при разложении кремнийорганических соединений, имеющих общую формулу  $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ .

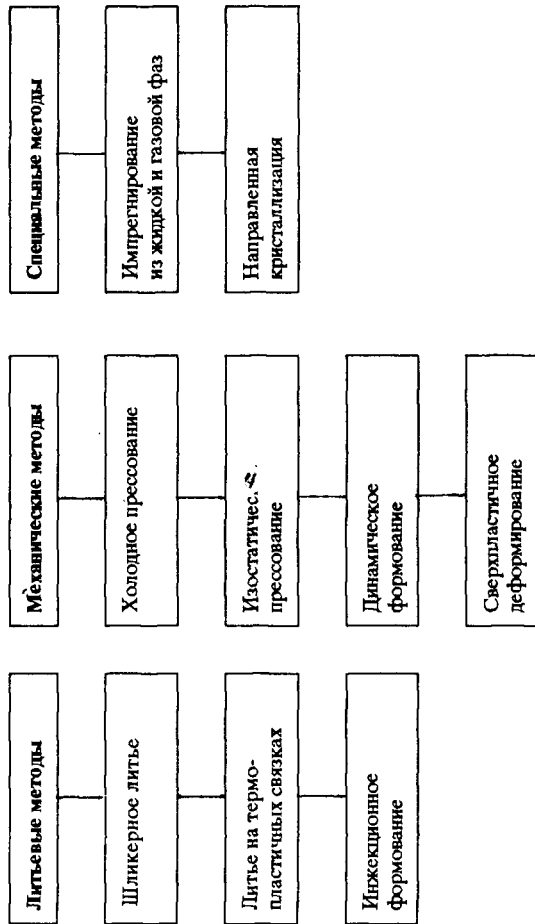
### *Методы компактирования и высокотемпературной консолидации порошков*

С увеличением дисперсности порошков, применяемых для технической керамики, многократно увеличивается круг проблем, связанных с обеспечением плотной однородной структуры компакта. Сама по себе активность ультрадисперсных порошков в процессах высокотемпературной консолидации не гарантирует получение плотного бездефектного изделия. Поэтому понятен повышенный интерес к исследованию методов формования, обеспечивающих получение плотной однородно-пористой структуры в компакте.

В технологии современной керамики многие традиционные методы формования не обеспечивают необходимых кондиций компакта из субмикронных порошков в принципе (например, метод полусухого прессования) или требуют существенной модификации. Это относится к методам шликерного литья и горячего литья термопла-

ТАБЛИЦА 13

Методы компактирования порошков



тичных шликеров. В этом плане весьма продуктивными могут оказаться исследования в области коллоидных методов повышения агрегатной устойчивости высококонцентрированных суспензий ультрадисперсных порошков, разработка новых типов связующих на основе органических полимеров для горячего литья или водорастворимых полимерных связующих для холодного формования заготовок. В отличие от механических методов консолидации порошков — холодного и горячего прессования, литьевые методы не накладывают ограничений на форму, а часто и на размеры получаемых изделий — в этом их огромное преимущество. В то же время они часто не обеспечивают оптимальные значения таких характеристик компакта, как плотность и локальная однородность по плотности. Радикальным решением проблемы, по-видимому, является применение двухстадийного процесса формования, а именно: формование заготовки литьевым методом с последующим доуплотнением всесторонним давлением (изостатическое прессование). Такая комбинация, помимо повышения плотности сырца, оказывает существенное положительное воздействие в плане снижения локальной неоднородности по плотности.

В табл. 13 приведен ряд методов компактирования порошков.

Для традиционной керамики эффективным путем интенсификации процесса высокотемпературной консолидации (спекания) является введение в систему спекающих добавок. Для технической керамики в ряде случаев подобный путь оказывается неприемлемым, и не только из-за повышенных требований к материалу по чистоте. Введение спекающих добавок во многих случаях ведет к неконтролируемому росту зерен, образованию нежелательных фазовых составляющих, снижающих эксплуатационные свойства материала. Именно поэтому повышение интенсивности спекания за счет применения ультра-

ТАБЛИЦА 14

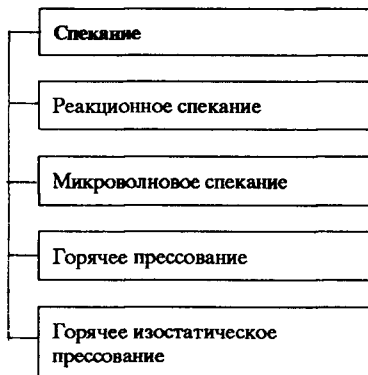
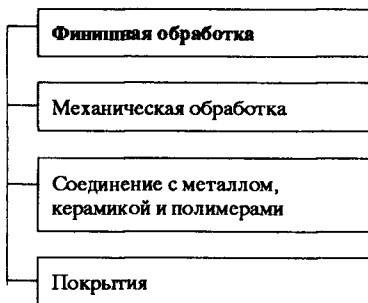
**Процессы высокотемпературной консолидации порошков**

ТАБЛИЦА 15

**Процессы обработки керамических изделий**

дисперсных порошков и улучшения качества их упаковки в компакте — эффективный путь повышения плотности.

Процессом высокотемпературной консолидации, более радикально решающим проблему получения плотного бездефектного материала, является горячее изостатическое прессование (табл. 14). В современных условиях

газостатическая технология получения изделий пока остается дорогостоящей, и применение ее оправдано для получения изделий специального назначения с уникальными свойствами.

### *Соединение с металлами, керамикой и полимерами*

Важным вопросом, связанным с практическим использованием технической керамики в изделиях, является их совместимость с деталями, выполненными из других материалов. На этапе финишной обработки керамики этот процесс занимает важное место (табл. 15).

Применение керамических материалов в конкретных конструкциях ограничено вследствие трудности производства компонентов сложной формы. Эти ограничения могут быть преодолены комбинацией малогабаритных и простых частей из керамики и других материалов для образования деталей сложной формы. Однако технология соединения требуется такая, чтобы соединение не определяло свойства всей детали (во всяком случае, не ухудшало эти свойства). В идеале соединение должно иметь свойства такие же, как и у материала.

Соединение деталей из нитрида кремния друг с другом проводят с использованием технологии пайки либо с металлическим, либо со стеклянным промежуточным слоем. Хотя некоторые из этих соединений показали хорошие механические свойства при низких температурах, их характеристики при высоких температурах оказались неудовлетворительными из-за окисления металлического сплава и пластических деформаций и в металлическом, и в стеклянном слое.

Имеется сравнительно немного данных по соединению деталей из карбида кремния. Оказалось, что наилучшие результаты были получены при пайке с использованием боридов или силицидов металлов. Установлено, что прочный спай карбид кремния—карбид кремния при 1300°C



можно получить методом электросварки, при котором редкоземельные элементы в качестве добавок располагаются между плотными частями карбида кремния. Как и в случае нитрида кремния, высокотемпературное окисление, пластические деформации и различные напряжения из-за разной природы внешнего слоя и добавок оказывают влияние на механические свойства.

Разработана технология соединения для нитрида и карбида кремния, состоящая из соединения сырых заготовок и использования промежуточного слоя такого же химического состава.

Были изучены три различных варианта соединений для нитрида кремния с 4 вес.%  $Y_2O_3$ : самосвязанный, шликерный и полученный литьем под давлением. Для всех трех случаев уплотнение проводилось с использованием технологии горячего изостатического прессования.

Таблицы 16 и 17 показывают среднее значение прочности при 22 и 1300°C для контрольного, самосвязанного и шликерносвязанного материалов (А) и для контрольного и самосвязанного материалов (В). Для материала В испытания шликерносвязанного образца не проводили. Оценка прочности не дает ясного представления, какой из четырех возможных вариантов присоединения внешнего слоя лучше. Например, материал А (самосвязанный) при комнатной температуре имел более высокую среднюю прочность, чем материал В (самосвязанный), но при 1300°C ситуация изменялась на противоположную. Шликерный метод для материала А давал более высокую среднюю прочность, чем самосвязанный при 1300°C. Материал А имел несколько изломов в месте соединения, тогда как материал В не имел их. Изломы соединений появляются, когда при уплотнении дефекты удаляются не полностью.

В общем, процесс соединения деталей из керамики требует дальнейшего изучения, основанного главным

ТАБЛИЦА 16

Прочность при изгибе нитрида кремния при 22°C

Материал	Прочность, МПа	Среднее отклонение, МПа	Число изломов в соединении
А самосвязанный	881,4	223,4	2
А шликерный внешний слой	881,8	202,2	1
А контрольный (неприсоединенный)	1030,1	70,3	—
В самосвязанный	786,8	84,4	0
В контрольный (неприсоединенный)	841,0	68,2	—

ТАБЛИЦА 17

Прочность при изгибе нитрида кремния при 1300°C

Материал	Прочность, МПа	Среднее отклонение, МПа	Число изломов в соединении
А самосвязанный	610,9	33,8	0
А шликерный внешний слой	649,5	35,2	0
А контрольный (неприсоединенный)	704,8	24,1	
В самосвязанный	713,6	36,5	0

образом на исследованиях физикохимии процессов по границам раздела, механических свойств этих границ и их зависимости от различных факторов, влияющих на условия их эксплуатации.

## КЕРАМИКА КАК ПРОДУКТ ВЫСОКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Одно из преимуществ конструкционной технической керамики над металлами — ее способность выдерживать температуры до 1650°C. Работоспособность керамики при высоких температурах определяется несколькими факторами, включающими сопротивление деформации ползучести, теплопроводность и сопротивление разрушению при термоударе.

Сопротивление ползучести должно быть учтено при конструировании деталей, т.к. высокая скорость деформации может привести к неконтролируемому разрушению при статических нагрузках.

Основным моментом в разработке конструкционной керамики является направленное формирование микроструктуры, обеспечивающей достижение заданного высокого уровня определенных свойств. (В зарубежной литературе этот процесс называют "микроструктурным дизайном".) Технологические процессы, развиваемые на уровне микроструктуры, должны основываться прежде всего на фундаментальных физико-химических исследованиях.

Для горячепрессованного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  сопротивление ползучести можно регулировать изменением состава фаз по границам зерен. В  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с добавками  $\text{MgO}$  наличие аморфной межзеренной фазы способствует пластичности по границам зерен, а также зарождению и росту микропор при ползучести. Сопротивление ползучести улучшается в результате контролируемой кристаллизации межзеренной фазы. Уровень механических свойств при высоких тем-

пературах может быть повышен при введении в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  добавок оксидов иттрия и циркония, которые образуют устойчивую к деформациям фазу.

Сопротивление ползучести зависит от развития процессов скольжения по границам зерен и образования микротрещин. На сопротивление ползучести карбида кремния также влияет состав межзеренных фаз, но скорость деформации ползучести карбида кремния намного ниже скорости ползучести ряда других материалов. Однако самосвязанный карбид кремния может иметь высокую скорость ползучести из-за наличия больших зерен кремния. Контролировать ползучесть карбида кремния можно также уменьшением диффузии по углеродным вакансиям. Керамика с мелкозернистой структурой в общем случае имеет высокую энергию активации процессов деформации в связи с невязким характером ползучести или движением дислокаций. Для стеклокерамики характерны низкие значения энергии активации, что связано с механизмом вязкого течения в аморфной фазе. Скорость ползучести стеклокерамики зависит от морфологии и состава кристаллической фазы. Аморфная фаза в стеклокерамике кристаллизуется при термообработке, так что последующее поведение материала больше похоже на поведение под нагрузкой поликристаллической керамики.

По сравнению с оксидной керамика на основе бескислородных соединений кремния имеет меньшие значения коэффициента термического расширения, что определяет большее сопротивление термоудару. Как и сопротивление ползучести, термическое расширение такой керамики зависит от фазового состава и слабо зависит от пористости и примесей (в небольших количествах).

Термическое расширение нитрида кремния сильно зависит от количества межзеренных оксидных фаз. Умень-

шение количества примесных оксидов, например в спеченном  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , за счет тщательного контроля технологии уменьшает коэффициент термического расширения. Горячепрессованный и спеченный  $\text{Si}_3\text{N}_4$  содержат разное количество оксидных фаз, вследствие чего термическое расширение спеченного и горячепрессованного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  может различаться до 30%.

Термообработка стеклокерамики или стекол, которая определяет объемное содержание и морфологию выделений кристаллической фазы, также влияет на коэффициент термического расширения. Величина последнего зависит также и от происходящих в материале структурных изменений при разных температурах.

Сопротивление окислению является важной характеристикой керамики для высокотемпературных применений. Высокая чистота и высокая плотность карбида кремния обеспечивают высокое сопротивление окислению и поэтому большую стабильность при длительной работе, чем, например, нитрида кремния. Горячепрессованный нитрид кремния обычно содержит щелочные загрязнения, которые сегрегируются на границах зерен и увеличивают скорость окисления. Это воздействие может быть уменьшено добавлением оксидов иттрия и кремния. Спеченный нитрид кремния обычно имеет также небольшое количество пор, которые снижают сопротивление окислению.

Устойчивая к окислению композиционная керамика может быть изготовлена методом химического осаждения из паровой фазы (CVI-метод). Таким способом получают большие детали из карбида кремния, упрочненные углеродными или карбидкремниевыми волокнами. Однако, помимо химического осаждения (инфильтрации) из паровой фазы, для изготовления керамических композиционных материалов перспективны следующие технологические процессы:

пиролиз кремнийорганических полимеров;  
инфильтрация под давлением ультрадисперсных порошков.

Указанные процессы отличаются прежде всего агрегатным состоянием используемых материалов.

В методе химической инфильтрации керамическую матрицу формируют в свободных объемах структур (каркасов) из волокон. Для сокращения времени и достижения высокой эффективности процесса в газофазной реакции применяют избыточное давление и температурный градиент.

Использование кремнийорганических полимеров дает возможность формирования однонаправленно-армированных или слоистых структур. Такая технология позволяет получить высокопрочные плитки размером  $25 \times 25$  см и тонкостенные трубы. Особые преимущества технологии пиролиза металлоорганических соединений становятся очевидными в производстве сложных деталей. Процесс производства близок к технологии пластиков, которая хорошо изучена.

В матрицу вводят под давлением ультрадисперсные порошки в виде суспензий (их также по аналогии называют шликерами). Пропитанные заготовки сушат под давлением и формирование керамической матрицы производят при высоких давлениях и температурах. Таким путем можно получать высокопрочные матрицы из нитридной и оксидной керамики, термически стабильные при температурах до  $1100^{\circ}\text{C}$ , прочностью до 400 МПа.

Промышленное производство может быть легко развернуто на базе хорошо развитых процессов получения композитов с полимерными матрицами. Технология химической инфильтрации приводит также к улучшению характеристик поверхности материалов.

## ПРОБЛЕМЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Разработка новых материалов определяется, как правило, двумя факторами. Во-первых, считают, что новые материалы могут конкурировать с уже существующими в реальных изделиях (которые всегда нуждаются в некотором улучшении), во-вторых, уникальные свойства новых материалов могут привести к разработке новых изделий. И то и другое, однако, требует ясных оценок и расчетов технического и экономического преимущества по сравнению с используемыми материалами. Экономический фактор включает в себя не только точное определение цен, но и знание других обстоятельств: наличия сырья, энергии, влияния на окружающую среду и т.п.

Некоторые из этих факторов могут привести к очень быстрому изменению ситуации, например возникновению "энергетического кризиса", проблемы токсичности материалов или доставки сырьевых материалов из политически нестабильных стран. Разумеется, эти факторы также определяют проблемы промышленного производства деталей и изделий из керамики.

Рассмотрим эти проблемы на примере производства газовой турбины. В существующих конструкциях детали турбины выполняют из никелевого сплава, но они могут быть изготовлены из реакционносвязанного нитрида кремния. Важными факторами являются: доступность сырья, влияние на окружающую среду, энергозатраты для производства двух материалов, сравнение цен на сырье и продукт.

ТАБЛИЦА 18

**Распространенность некоторых химических элементов  
в природе**

Элемент	Концентрация элемента, вес. %	
	в земной коре	в рудах
Ni	0,01	1
Cr	0,02	35
Co	0,003	1
Si	27	45
N	80% атмосферы Земли	

Таблица 18 показывает количество исходных химических элементов в земной коре и рудах и азота в атмосфере. Данные по кремнию и азоту не требуют комментариев: запасы, огромные для обозримого будущего по сравнению с запасами никеля, хрома и кобальта. С точки зрения доступности сырья можно утверждать, что нитрид кремния предпочтителен по сравнению с никелевым сплавом. Однако в отличие от никелевых сплавов нитрид кремния практически не может быть использован повторно.

Никель, хром и кобальт получают из руд, и, например, для получения 1 т никеля необходимо переработать 100 т руды, т.е. 99% идет в отвалы. Из-за 20—40% пустот, введенных в отвалы в результате дробления пород, не весь остаток может быть возвращен туда, где он был добыт, и, таким образом, хранится на поверхности земли, что нарушает природный ландшафт. В аспекте сохранения окружающей среды лучше использовать нитрид кремния, а не никелевые сплавы.

Таблица 19 показывает количество энергии для



ТАБЛИЦА 19

**Энергозатраты для получения элементов никелевого сплава  
и нитрида кремния**

Основные элементы	Энергия для получения каждого элемента, КВт · ч/т	Содержание никеля в детали, вес. %	Энергетический вклад в производство детали, КВт. ч/т
Ni	38 000	53,0	20 000
Cr	40 000	20,0	8 000
Co	24 000	18,0	4 000
Ti	154 000	2,0	3 000
Al	64 000	1,5	1 000
Итоговые затраты			36 000
Si	30 000	60	18 000
N	1 700	40	700
Итоговые затраты			19 000

получения 1 т каждого элемента. Таким образом, энергии для получения никелевого сплава требуется в 2 раза больше, чем для получения нитрида кремния.

Следующий фактор — энергозатраты для производства самой детали. Установлено, что более 20% общих энергетических затрат составляют затраты на изготовление детали из никелевого сплава. Для получения детали из нитрида кремния требуется энергии в 9 раз больше, чем для получения кремния и азота. Это является следствием длительной высокотемпературной операции азотирования. В конечном итоге плотность детали из никелевого сплава в 3—4 раза больше, чем из нитрида

кремния, поэтому энергия для получения деталей одного размера в 1,25 раза больше для  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , чем для никелевого сплава.

Цены на компоненты турбин двигателей из никелевых сплавов (по оценкам английских фирм-производителей) приблизительно 3,4 ф.ст./кг для сырья и 13,2 ф.ст./кг для продукта.

Для сравнения, цены на сырье для получения нитрида кремния, включая кремний, азот плюс другие расходы, такие, как стоимость связующих, приблизительно 5—10 ф.ст./кг. Для массового производства компонентов турбин стоимость азотирования должна быть такой же, как стоимость материалов, и общая стоимость производства будет примерно в 2 раза больше. Таким образом, нитрид кремния не может быть сравним с никелевым сплавом на весовой основе. Более высокие цены на нитрид кремния могли бы быть приемлемы, если его использование дало бы значительное увеличение эффективности двигателя.

Стоимость производства нитрида кремния на данный момент выше, чем никелевых сплавов, и значительный вклад в стоимость нитрида кремния вносит стадия изготовления (табл. 20). Единственный наиболее важный фактор, который мог бы сделать нитрид кремния более конкурентоспособным по сравнению с металлическими сплавами — значительное уменьшение стоимости изготовления. В свою очередь, этот путь требует создания новых специализированных типов производства, включающих в себя весь цикл технологических процессов. Создание таких заводов позволит существенно сократить указанные выше расходы. Рассмотрим это положение на примере одного из новых японских специализированных заводов фирмы "Nikon Ceratek".

Завод, расположенный в индустриальном пригороде

ТАБЛИЦА 20

**Структура затрат в технологии  
технической керамики**

Наименование затрат	Затраты в процентах от общего
На исходные материалы	21,0
Технологические затраты	5,3
На оборудование	28,0
Оплата труда	31,0
На энергию	11,0
Налоги, страхование, социальные нужды	3,7

Токио, занимает площадь около 19 000 м<sup>2</sup>, площадь под застройку около 3000 м<sup>2</sup> и располагает рабочей силой в 100 работников. Широкая номенклатура технической керамики, превышающая 400 различных типов, производится ежемесячно из материалов на основе  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiC$ ,  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ,  $SiAlON$ . Для этой работы используется около 4 т исходных материалов, из которых 70% составляет  $Al_2O_3$ .

Заказы в основном состоят из требований производства небольших деталей в малых сериях, но существуют и заказы на производство деталей уникального назначения. Этот завод был специально запроектирован для производства керамики в соответствии с объемами заказов.

На всех стадиях технологических процессов, начиная с разработки моделей, определения количества продуктов, смешения, обжига и спекания, а также анализа сбыта используются персональные компьютеры.

Широко классифицированные производственные линии состоят из двух параллельных линий в здании завода.

Одна — для смешения исходных материалов, формования и механической обработки, другая — для сушки, обжига и спекания изделий разных форм и типов.

Используют широкий набор оборудования: шаровые мельницы для смешения и кондиционирования, машины для экструзии и литья под давлением для формования деталей различных форм и размеров. Холодное изостатическое прессование и механическое прессование применяют для формования сухого типа. Для подготовки форм и механической обработки сырых компактов имеется несколько типов соответствующих станков. Спеченные полуфабрикаты обрабатывают на токарных, шлифовальных и доводочных станках. На линии термообработки установлено большое количество средних и малых электрических печей, вакуумных печей, компактных высококачественных туннельных печей и др.

ТАБЛИЦА 21

Структура затрат по технологическим процессам

Наименование процессов	Затраты в процентах от общего
Подготовка исходных материалов	51,0
Помол, смешение	5,4
Сушка	4,6
Изостатическое прессование	6,5
Обработка сырого компакта	7,2
Обжиг	0,6
Спекание	8,6
Мехобработка готовой детали	10,9
Контроль готовой продукции	5,2

На первом этапе полученные исходные порошки тщательно контролируют для исключения случайного брака, а также проводят выборочный контроль для проверки соответствия сертификатам. В зависимости от требуемой прочности и метода формования порошки должны состоять из частиц размером менее микрометра. Из этих порошков экструзией или литьем под давлением получают сырые заготовки.

Отформованный полупродукт после сушки подвергают либо спеканию, либо механической обработке перед спеканием. Комбинированием различных методов формования и механической обработки сырого продукта можно получить компакты необходимой (иногда сложной) формы.

Готовые детали после обжига требуют финишной механической обработки для получения точных размеров. Затем форма, размер, повреждения, пятна, загрязнения и другие дефекты проверяются в специальной лаборатории, в которой также выборочно измеряются механические и тепловые свойства материала детали. Структура затрат по всей технологической цепочке представлена в табл. 21. Стоимость единицы произведенной продукции колеблется в широких пределах — от 60 долл./кг до 2—3 тыс. долл./кг.

## ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

В связи с довольно высокой стоимостью техническая керамика имеет хорошие перспективы для применения только в авиационной и космической технике, а также для военных применений, поскольку двигатели с большой удельной мощностью можно создать только с деталями из технической керамики. Хорошо известно также об использовании тепловой защиты из композиционной керамики для боевых самолетов и космических кораблей. В газовых турбинах и автомобильных двигателях общего назначения такая керамика применяется пока еще весьма ограниченно. В то же время техническая керамика широко используется в целом ряде общепромышленных отраслей.

**Огнеупоры.** Хорошая термостойкость и низкая плотность технической керамики определяют ее широкое применение в термической обработке материалов. Особенно важно сопротивление газовой эрозии, а также то обстоятельство, что в керамических композитах не используют асбест, практически запрещенный в развитых странах вследствие опасности для здоровья персонала. Кроме того, керамические композиты имеют более высокую теплопроводность и плотность по сравнению с огнеупорными кирпичами, обеспечивают значительно меньшее накопление тепла, более быстрое охлаждение и, следовательно, экономию в топливе и времени производства.

Огнеупорные керамические композиты лучше сопротивляются термоудару и не растрескиваются при быстром нагревании или охлаждении. Экономия топлива для печей с огнеупорами из керамических композитов составляет от

10 до 50%. Обычно в таких огнеупорах применяются керамические волокна из оксида алюминия или диоксида циркония, скрепленные высокотемпературным цементом. Такие огнеупоры способны работать при температуре до 1600°C продолжительное время.

**Высокочастотные резонаторы.** Разработаны керамические коаксиальные резонаторы для частот волн 400—4500 МГц, которые имеют добротность выше 1000. Особенно они подходят для тех областей применения, где высокая добротность должна сочетаться с малыми размерами деталей, например в передвижных радиостанциях или фильтрах с очень низкими потерями.

**Керамические волокна и ткани для химической и металлургической промышленности.** Гибкие керамические текстильные ткани имеют очень высокую прочность и термически стабильны до 1400°C.

Материалы из чистого оксида алюминия применяют для изготовления лент, труб, листов. Они весьма стойки к воздействиям жидких металлов, многих реагентов и растворителей и гарантируют химическую устойчивость и электрическое сопротивление при высоких температурах длительное время. Применяются для защиты и экранирования металлических труб, соединений, проволоки и кабельных изделий.

Другой вид керамических волокон и композитов с керамическими матрицами на основе карбида кремния можно получить из полимерных предшественников, включающих полисилазан, поликарбосилан и полисилан, получая протяженные волокна высокой прочности, гибкости и термостабильности. Эти полимеры требуют сложного синтеза, и стехиометрию получаемой керамики трудно контролировать.

Порошки полимера смешиваются для получения желаемого отношения Si/C. Эту смесь нагревают, и при

достижении нужной вязкости из нее вытягивают нити, которые затем подвергают термообработке для получения керамических волокон.

**Керамические искусственные решетки.** Керамические искусственные решетки были разработаны в виде регулярных слоев структуры нитрида молибдена и нитрида титана, приготовленных напылением в вакууме.

По сравнению с металлическими и полупроводниковыми искусственными решетками разработка искусственных керамических решеток находится на начальной стадии и их применение недостаточно ясно. Однако кажется возможным использование нового материала для исследования сверхпроводников, для магнитной записи и высокоточных рентгеновских зеркал.

Метод синтеза начинается с приготовления Mo и Ti в двух тиглях. Они подвергаются облучению электронным лучом под вакуумом при давлении  $10^{-8}$ — $10^{-9}$  мм рт. ст. Затем пропускают аммиак как источник азота при давлении  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  мм рт. ст. Монокристаллы MgO используют как подложку, нагретую до температуры  $500^{\circ}\text{C}$ , на которую поочередно высаживают тонкие слои нитридов молибдена и титана.

**Керамика для высокоточного литья.** Керамика на основе диоксида циркония устойчива при температурах до  $1400^{\circ}\text{C}$  и используется при высоких температурах литья и связанных с этим процессом применений. Эта керамика имеет высокую прочность на сжатие, что делает ее подходящей для литьевой оснастки — литьевых форм и деталей высокочастотных печей, где требуется хорошая прочность. Также эта керамика используется для чехлов термопар и гермовводов электрических цепей.

**Керамические изолирующие клеи.** Клей, содержащий ультрадисперсный порошок оксида алюминия, применяется для изоляции металлических проводов при тем-



пературах выше  $300^{\circ}\text{C}$ . Этот клей выдерживает температуру до  $1000^{\circ}\text{C}$ . Клей изготавливают из предварительно смешанной пасты, и он легко наносится шпателем, кисточкой или вводится шприцем. После его нанесения не нужна дальнейшая обработка, и он имеет хорошие сопротивления коррозии и окислению. Клей применяют для изоляции металлов в приборах для химических процессов, нефтехимии, обработки отходов и аэрокосмического применения.

**Керамика, стойкая к термоударам.** Разработана керамика, содержащая оксид алюминия и графит и показавшая высокие сопротивление термоудару (термостойкость) и прочность, возможность изготовления сложных форм, хороший допуск по размерам, легко обрабатываемую поверхность. Детали из такой керамики могут погружаться в жидкую сталь до 30 раз без термического растрескивания. Используют керамику также для литья алюминия вместо стальных труб, которые могут быть источником загрязнений. При литье трубы из керамики не реагируют с жидким алюминием, не смачиваются расплавом, непроницаемы, практически не образуют шлаков внутри ствола трубы.

**Огнестойкие прокладки.** Необходимость исключить асбестсодержащие материалы, канцерогенные свойства которых доказаны, привела к использованию полученных из оксида алюминия высокочистых огнеупорных волокон с температурой плавления до  $2200^{\circ}\text{C}$ . Их можно резать обычными ручными ножницами и формовать в сложные формы. Такие волокна применяют для высокотемпературных прокладок, камер сгорания, печей и высокочастотных установок, для работ с расплавленными металлами, твердой пайки и для работ с термообработкой и формовкой металлов и электроизоляторов. Эти материалы отличаются высокой термостабильностью при длитель-

ном использовании при температуре до 2000°C, низкая теплоемкость, низкая теплопроводность, сопротивляемость термоудару, хорошая электроизоляция и коррозионная устойчивость.

**Теплозащита космических аппаратов.** Керамические композиты на основе карбида кремния были разработаны как прочные термостойкие материалы для космических и летательных аппаратов. Такая керамика может быть также использована для огнеупоров в металлургических печах как изоляция двигателей и в других случаях. Из ткани формуют полуфабрикат требуемой формы. Затем проводят осаждение карбида кремния в поровое пространство заготовки, например химическим осаждением из паровой фазы. Количество осажденного карбида кремния зависит от температуры и времени реакции. Готовые плитки крепят на защищаемый объект специальными штифтами или зажимами из керамики.

## ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И ПРОБЛЕМЫ

В сложившейся к 90-м годам ситуации в науке и индустрии можно указать несколько существенных тенденций.

### Функциональная керамика

Основной используемый материал – оксид алюминия, в то время как оксид бериллия составляет около 5% в подложках интегральных схем (ИС). Однако ожидается, что нитрид алюминия станет таким же распространенным материалом в связи с повышающимися требованиями к быстродействию, мощности и габаритам интегральных схем. Электроизолирующий карбид кремния с высокой теплопроводностью также может обеспечивать диссипацию тепла для ИС, особенно в комплексных модулях. Ожидается, что спрос на керамические конденсаторы из титаната бария и стронция в отдельных ИС будет расти вместе с ростом спроса на ИС.

Для промышленности конденсаторов одна из целей – уменьшить температуру спекания диэлектрика так, чтобы можно было применять более дешевые металлы (вместо серебра и палладия) при сохранении диэлектрических свойств и стабильности.

Подложки из керамики с уменьшенной диэлектрической постоянной улучшают быстродействие ИС. Уменьшенная температура обжига позволит проводить металлизацию более дешевыми металлами. Среди возможных материалов будущего рассматривается алмаз, чьи полупроводниковые свойства могут быть эффективны в приборах различного назначения.

Весьма перспективными являются химические сенсоры (например, диоксид циркония), однако вопросы быстродействия и их сопряжений с системами сбора информации еще требуют изучения.

Интенсивные исследования в связи с открытием высокотемпературной сверхпроводимости оксидной керамики значительно углубили понимание физических проблем, связанных с этим явлением и соответственно реальные оценки времени, необходимого для практических применений. В 1990-х годах намечается продолжение изучения технологии сверхпроводников и различных макетов приборов и устройств на их основе.

Ключевой фактор, ограничивающий применение оксидных сверхпроводников, — плохая способность полученных из порошков поликристаллов проводить ток. Критическая плотность электрического тока в магнитном поле должна быть повышена на 2–4 порядка для многих применений. Решение этой сложной проблемы потребует понимания физических и химических причин поведения слабых связей, которое ограничивает критическую плотность электрического тока. Кроме того, необходимо разработать также методы исследования дефектов микроструктуры, ограничивающих магнитный поток, и, таким образом, увеличивать критическую плотность электрического тока при температуре около 77 К.

Недавние исследования показали, что полученный в виде кристаллов состав на основе Bi–Sr–Ca–Cu–O может проводить более сильный ток при 4,2 К в магнитных полях (больше чем 15 Т), чем существующие металлические сверхпроводники, что может привести к первому серьезному применению оксидных сверхпроводников в энергетике.

Электронные приборы, полученные на сверхпроводниковых тонких пленках, такие, как сверхпроводниковые квантовые приборы (SQUIDS и Эффект Джозефсона),

инфракрасные датчики и интегральные схемы, видимо, будут использоваться лучше. Главная трудность – требование того, чтобы пленки были гладкими с точностью в несколько ангстрем. Продолжаются попытки синтезировать материалы с более высокой температурой сверхпроводящего перехода. Однако существует мнение, что для обеспечения возможности широкого применения в приборах достаточно было бы улучшить свойства материала при 77 К (в частности, критический ток).

### **Конструкционная керамика**

Существующие керамические рекуператоры недостаточно экономичны, однако ожидаемое дальнейшее повышение цен на природное топливо и развитие технологии композитов из оксидной керамики сделают керамические рекуператоры более экономичными. Применение композиционных материалов в конструкциях рекуператоров позволит значительно увеличить их устойчивость по отношению к термоудару и коррозии, что необходимо при работе в среде агрессивных газов. Основное назначение керамических рекуператоров – подогрев воздушного дутья в промышленных печах. Перегретый вдуваемый воздух повышает температуру пламени, что соответственно обеспечивает экономию топлива. Рекуператоры используют в плавильных печах для стали и алюминия, печах для сжигания бытовых и промышленных отходов, аппаратах нефтехимического синтеза. При этом максимальная температура пламени составляет около 1200°C, а температура вдуваемого перегретого воздуха 1000–1100°C. Эти условия слишком жестки для большинства металлических сплавов, поэтому применение керамических компонентов в рекуператорах не имеет альтернативы.

Керамика из карбида кремния используется для труб

рекуператоров из-за ее высокой прочности, стойкости к термоудару и окислению и относительной дешевизны. Однако карбид кремния подвергается коррозии в атмосфере, содержащей соединения щелочных металлов, такие, как  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Оксидная керамика более коррозионноустойчива в этой атмосфере, но коррозия увеличивается при увеличении содержания  $\text{SiO}_2$  в керамике. Так,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  более коррозионно устойчивы, чем муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) и циркон ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ).

В последние годы частично стабилизированный диоксид циркония заменяет во многих инструментальных применениях корунд, а упрочненный нитевидными кристаллами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  используют в режущем инструменте для обработки специальных сплавов. Такие композиты могут заменить карбид вольфрама в фильерах для волочения проволоки из алюминия.

Высокая износостойкость технической керамики определяет попытки ее применения в двигателях внутреннего сгорания для общего и особенно военного применений. Исходные соображения заключались в том, что в деталях поршня и цилиндра могли бы быть использованы несмазываемые скользящие керамические элементы. Результаты начальных работ по исследованиям возможности применения керамики на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и частично стабилизированного диоксида циркония позволяют заключить, что и в этом случае смазка все же необходима для двигателя. Это привело, в свою очередь, к проблеме изучения совместимости керамики с существующими жидкими смазками при высоких температурах, где применение керамики дает большие преимущества.

При исследовании трибологии технической керамики основное внимание уделялось парам из упрочненных нитевидными кристаллами композитов с керамическими

матрицами и интерметаллидных сплавов. Из композитов с нитевидными кристаллами изготавливают режущие инструменты, детали насосов агрессивных сред и др. Возможно также, что будут разработаны высокотемпературные керамические шарикоподшипники, что позволит совместить керамику и металлические компоненты машин, особенно если пористый металлический компонент формирует самосмазанную пленочную поверхность. Также изучаются другие возможности, такие, как твердые смазки или создание двигателей для работы со смазкой в парообразной фазе. Отметим также, что подшипники из нитрида кремния уже сейчас применяют в серийных машинах. Высказывается мнение, что керамические покрытия перспективны для защиты металлических компонентов от коррозии, износа и эрозии, особенно при повышенных температурах и в коррозионно-активных средах.

Для повышения эксплуатационных характеристик керамических изделий следует существенно улучшить статистический контроль качества и размеров. Улучшение статистического контроля требует, чтобы контроль за размерами снизился от номинального значения до  $\pm 0,5\%$ . Ожидается, что станет обычным допуск  $\pm 0,1\%$ . Уровень химической чистоты продукта должен быть доведен до  $10^{-3}$  мас.%, что требует совершенствования технологических процессов и доведения их до уровня, обычного, например, для полупроводниковой технологии (чистые комнаты, чистые вещества и т.п.), и необходим тщательный контроль микроструктуры технической керамики.

Процессы формования – источник возникновения ограничивающих прочность дефектов, таких, как неравноплотность и трещины, происходящие из-за наличия пор и посторонних включений.

Коллоидная технология обеспечивает более эффективное распределение компонентов, позволяет уменьшить

количество примесей и включений и способствует улучшению высокотемпературных свойств.

Прогрессивные методы формования включают шликерное литье под давлением, инъекционное и центробежное формование. Литье под давлением имеет преимущества над шликерным литьем вследствие ускорения процесса и достижения высокой плотности сырых заготовок, что улучшает прочность и поведение при спекании.

Литье с органическим связующим, которое использует полимеризуемый мономер в растворе, обеспечивает стабильность размеров сырых заготовок. Из-за отсутствия переноса жидкости перераспределение тонких частиц или растворенных солей не происходит, что улучшает микроструктурную однородность. В отличие от литья под давлением данный процесс не требует матриц и другой оснастки для высокого давления.

Пиролизом полимерных металлоорганических соединений можно получать разнообразные керамические материалы (в виде нитей и волокон), и он обещает быть важным методом в технологии технической керамики. Эта технология используется в промышленном производстве карбидкремниевых волокон.

Полисилазаны подвергают пиролизу для получения продуктов, содержащих нитрид кремния. В некоторых из них содержится тонкодисперсный карбид кремния, что позволяет получить новый тип композитов. Могут быть изготовлены керамические материалы уменьшенной плотности (70% от теоретической) и вспененные материалы. Пиролиз проводится при более низкой температуре, чем это требуется для обычных керамических материалов этого типа. Поэтому можно получить износостойкое, устойчивое к окислению высокотемпературное покрытие на материалах с меньшими температурами плавления.

Разнообразная и богатая возможностями химия поли-



силазановых систем может привести к разработке новых оксидной, нитридной и боридной керамик, как монокристаллических, так и композиционных, однако стоимость полимеров этого типа достаточно высока.

Недавние исследования высокотемпературных методов спекания с помощью микроволнового излучения показали интересные результаты. Керамические материалы на основе оксида алюминия, диоксида циркония, нитрида кремния были получены микроволновым спеканием до высокой плотности при температуре существенно ниже, чем применяемая в обычных печах. Увеличение скорости уплотнения, наряду с пониженной температурой спекания, позволило получить более тонкую микроструктуру керамики по сравнению с керамикой, спеченной в обычных печах.

Азотирование кремния для образования реакционно-связанного нитрида кремния также происходит быстрее в микроволновой печи, чем в обычной. Это предоставляет возможность более экономичного способа получения больших деталей из нитрида кремния.

В дальнейшем развитие микроволнового метода может привести к новым технологическим процессам по производству керамических систем, которые нельзя получить другими способами. Композиты керамика-керамика, содержащие вторую фазу, которая деградирует или несовместима с матрицей при обычных температурах спекания, могут быть получены в микроволновой печи.

Механические и теплофизические свойства керамики сильно зависят от микроструктуры, т.е. наличия линейных, плоских и объемных дефектов в зернах и состоянии границ раздела зерен (или другой фазы). Обычно керамика содержит небольшое количество включений других фаз, которые сегрегируются на границе раздела зерен. Источником этих включений являются примеси и специально вводимые спекающие добавки. Эти фазы

часто определяют такие высокотемпературные свойства, как ползучесть и теплопроводность. Дальнейшее развитие технологии связано с изучением поведения таких дефектов при различных внешних воздействиях, что позволит подобрать состав межзеренных фаз, которые будут с высоким сопротивлением образованию пустот и распространению трещин. Для композитов это соответственно означает подбор состава покрытий на поверхности раздела компонентов.

Микроструктурные и физико-химические исследования поверхности новых материалов до и после испытаний — необходимые этапы в общей проблеме современных керамических материалов. Такие методы, как трансмиссионно-электронная микроскопия, оже-электронная спектроскопия и ионная масс-спектрометрия стали обычными в технологическом контроле тонкой технической керамики наряду с такими аналитическими методами, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и высококоразрешающая трансмиссионно-электронная микроскопия, включая электронную голографию.

Необходимыми также являются экспресс-методы для получения данных по таким свойствам, как термическое расширение, теплоемкость, теплопроводность и сопротивление термическому удару. Разработана новая автоматическая аппаратура для быстрого и точного измерения теплофизических свойств при высоких температурах. Например, температуропроводность может быть измерена от комнатной температуры до  $2000^{\circ}\text{C}$  менее чем за 8 ч с помощью автоматической лазерной системы.

Данные по теплофизическим свойствам особенно необходимы для улучшения понимания процессов формирования и их оптимизации. Основанное на изучении микроструктуры моделирование на базе элементного анализа также существенно для оптимизации методов формирования керамики.

# СОВРЕМЕННЫЙ РЫНОК ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Прежде всего интересен вопрос – действительно ли деятельность в области керамики приобрела серьезный размах? Таблица 22 показывает приблизительную оценку производственных предприятий, фирм-поставщиков, а также институтов и высших школ, занимающихся исследовательской работой в Западной Европе. Интересен тот факт, что Великобритания по двум позициям находится впереди, а Германия и Франция следуют за ней. Это несколько не соответствует долям оборота. В этой области считают, что на долю Германии приходится 45%. За ней следуют Великобритания, Франция и Италия (последние специализируются особенно на производстве традиционных керамических изделий).

ТАБЛИЦА 22

Активность в Западной Европе в 1990 г. в области высокопрочной керамики (количество фирм, институтов)

Страна	Производство	Поставки	Исследования
Великобритания	120	124	50
Германия	114	66	38
Франция	59	44	54
Нидерланды	14	9	10
Швейцария	11	9	4
Швеция	16	8	11
Италия	8	6	18
Прочие	14	14	24
Всего	356	280	209

Размеры запасов отдельных видов сырья оценить сложнее. Оценочные доли были опубликованы компанией "Frost Sallivan" за 1989 г. и воспроизводятся в табл. 23. При этом следует, однако, иметь в виду, что сырье для традиционной керамики не учитывалось, вследствие чего доля ряда сырьевых материалов возросла бы еще больше и они заняли бы первое место.

ТАБЛИЦА 23

Оценочные запасы сырья для производства высокопрочной керамики  
в Западной Европе в 1989 г.  
(в млн долл. США)

Титанат бария	571	Другие оксиды	326
Корунд	426	Нитрид кремния	32
Ферриты	341	Карбид кремния	21
Диоксид циркония	163		
		Итого	1880

Имеются специалисты, которые с недавнего времени выражают мнение, что "материалы будущего", как называют современные конструкционные керамические материалы, действительно навсегда останутся "материалами будущего", т.е., иными словами, выражают опасение, что они удержатся на рынке. Действительно, в природе есть в больших количествах необходимое сырье (Si, Al, N, O и пр.), и поэтому снимается нагрузка с ресурсов, однако не следует забывать о значительных затратах на переработку, а, как говорилось выше, пока не удалось добиться решающего снижения затрат на подготовку сырья. Возникает заколдованный круг: дорогое сырье приводит к дорогим продуктам, дорогие продукты не подходят для многих целей. Более высокий сбыт снизил бы их стоимость повышением спроса на сырье.

Следует учитывать, кроме того, что высокопрочные керамические материалы при высоких затратах на их производство заведомо могут найти применение лишь там,

где их не могут заменить более дешевые материалы. Это происходит в тех случаях, когда характерными особенностями свойств обладает только керамика. Господствующее положение здесь заняла электроника, и именно в этом причина возникшего бума.

Керамические высокопрочные материалы в электронике действительно стали товарами массового потребления, а благодаря этому более дешевыми в производстве и более привлекательными. По-прежнему этому сектору предписываются наибольшие темпы роста, которые увязываются с общими темпами роста электронной промышленности.

ТАБЛИЦА 24  
Прогноз рынка технической керамики  
в Западной Европе на 1995 г.  
(млрд долл. США)

Всего	3,150
Функциональная керамика	2,000
Конструкционная керамика	1,150

В конструкционной керамике дела обстоят несколько иначе. С самого начала массовым производством, помимо автомобилестроения, были охвачены машиностроение и сфера защиты окружающей среды. При благоприятных условиях производства на необходимом уровне качества в этом направлении ожидаются такие же темпы роста, как и в области электроники. Однако пока в большинстве случаев не хватает постоянства производственных показателей или – в случае с носителями катализаторов – законодательного принуждения. Остаток приходится на незначительное производство. Это становится очевидным из цифр оборота крупных фирм, производящих высо-

ТАБЛИЦА 25

**Ожидаемый рост потребления технической керамики  
(в млн долл. США)**

Отрасли применения	1985 г.	1990 г.	2000 г.
Автомобильная промышленность	53	634	5700
Электроника	1708	3740	11360
Интегральная оптика	1	111	—
Инструментальная промышленность	14	92	500
Металлургия и металлообработка	80	225	690
Аэрокосмическая промышленность	20	30	65
Биокерамика	10	30	—
Итого	1886	4862	18315

копрочную керамику. В области конструкционной керамики в Западной Европе их оборот не превышает 100 млн долл., что в сравнении с предприятиями, производящими традиционную керамику, не выводит эти фирмы в число передовых.

Ориентировочный прогноз дается в табл. 24 и 25. Из данных табл. 24 видно, что до 1995 г. рынок функциональной керамики будет расти примерно такими же темпами.

Ожидается, что мировая западная торговля материалами из керамических порошков возрастет на 65% за 7 лет между 1988 и 1995 гг. По другим оценкам продажа конструкционной керамики будет расти на 10% в год между 1990 и 2000 гг.

Наибольший рынок для торговли керамикой — материалы для конденсаторов, подложек и корпусов интегральных схем в электронике. Анализ предсказывает темпы роста для этого товарооборота: 7% от 3,8 млн долл. США

в 1989 г. до 8 млн долл. США в 2000 г. Рынок конструкционной керамики, включая износостойкие детали и режущие инструменты, будет расти от 1,2 до 3,0 млн долл. США.

Спрос на керамику, безусловно, связан с развитием новых технологических процессов – более дешевых и более производительных. В то же время разработка таких процессов – дело также весьма дорогое, что приводит к объединению усилий многих компаний и фирм и даже их слиянию. Например, фирма "Hercules Advanced Materials & Syst." (США) заключила соглашение с компанией "Rhone-Poulenc" (Франция) по разработке и продаже волокон из карбида кремния.

Разработка технической керамики проводится также институтами, деятельность которых ранее была специализирована в других областях. Например, "Oak Ridge National Lab." разрабатывает проект по керамическим композитам с волокнистым армированием. Затраты и риск, связанные с разработкой композиционных материалов, таковы, что довольно мало компаний занимаются такими исследованиями и разработками самостоятельно.

Большинство исследований направлено на разработку новых составов и процессов производства. В ряде случаев техническую керамику совмещают с другими современными материалами для получения композитов, которые сочетают лучшие характеристики обоих материалов. Например, недавно был предложен метод, названный Viscous Plastic Proc. (VPP), для получения сверхпрочных материалов. Этот метод включает в себя смешивание керамических порошков с вязким полимером для получения смеси, которая легко формуется, имеет высокую однородность и низкую степень образования трещин и других дефектов. Метод используют для получения материалов для таких радиочастотных устройств, как волноводы, антенны, резонаторы и т.п.

Компания "Lanxide Corp." решила проблему хрупкости керамики с помощью метода изготовления композитов с керамической матрицей из смеси керамического порошка и металла. При сочетании алюминия и керамики получают оксид алюминия, содержащий 10 мас.% металлического алюминия. Метод быстро стал популярен и нашел известное применение при производстве деталей насосов, клапанов и других изнашивающихся частей машин. Дополнительные преимущества этого метода — отсутствие усадок при обжиге. Изделия, изготавливаемые Lanxide-процессом, получают нужную форму, иногда очень сложную, уже в сырце. Этот процесс используют также в разработке брони, теплообменников и деталях аэрокосмических аппаратов.

В соответствии с оценками отдела надежности систем компании "Ford Motor Co." главное влияние на высокую цену керамики оказывает фактор эксплуатационной надежности. Повышение этого фактора приводит к необходимости развития очень дорогих методов неразрушающего контроля и отбраковки деталей из очень большого их количества.

Определенный спрос на керамику определяется ее использованием в энергетическом оборудовании. Например, на заводах, производящих кокс, керамика используется для защиты угольных желобов и склонных к коррозии деталей оборудования, незащищенных от серо-содержащих продуктов обжига угля.

Спрос на керамику имеется и в медицине для костных и зубных протезов.

Отмечается жесткая конкуренция в использовании керамических покрытий и объемных материалов — покрытия могут быть относительно более дешевыми, особенно это важно в конструкционной керамике (броневых материалах, инструменте и износостойких деталях).



Несмотря на все эти многообещающие применения, техническая керамика должна преодолеть серьезный барьер – производство до сих пор относительно невелико, что делает материалы дорогими. В свою очередь пока керамика не станет дешевой, промышленность не может серьезно рассматривать ее как альтернативу используемым ныне материалам.

Будущее рынка зависит от того, преодолеет ли современная технология несколько "врожденных" недостатков, керамики, особенно это касается склонности к катастрофическому разрушению. Химическая технология керамики имеет серьезный задел для решения этой проблемы.

## ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ЗАДАЧИ БЛИЖАЙШЕГО И ОТДАЛЕННОГО БУДУЩЕГО

Перспективная методология технологии технической керамики заключается в следующем.

1. Создание таких структурных состояний керамических материалов, которые обеспечили бы максимальную трещиностойкость (рис. 14), т.е. максимальное сопротивление инициированию разрушения из существующих дефектов. Высокая трещиностойкость, являясь лишь силовым критерием, сама по себе не характеризует высокую надежность. Важно, чтобы материал обладал также и высокой энергоемкостью разрушения (рис. 15), для чего необходима реализация высокоэффективных механизмов торможения трещины.

2. Улучшение воспроизводимости прочности, достижение узкого статистического распределения и повышение минимального значения прочности в статистическом распределении (рис. 16) может быть получено в результате создания микроструктуры с высокой однородностью, заданной дисперсностью и минимальным количеством дефектов.

Среди других требований к конструкционной керамике отметим высокое сопротивление ползучести и стойкость к термоудару.

Термостойкость керамических материалов может быть увеличена при введении нитевидных кристаллов и волокон, однако этот подход ограничен небольшим числом имеющихся на практике армирующих элементов. Кроме того, трещиностойкость керамических композитов при высоких температурах может быть хуже, чем монолитной керамики.

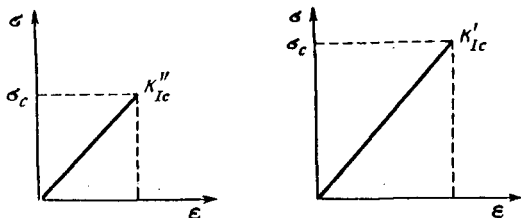


Рис. 14. Сравнение диаграммы напряжение—деформация для двух образцов с различной трещиностойкостью

$$K'_{Ic} > K''_{Ic}$$

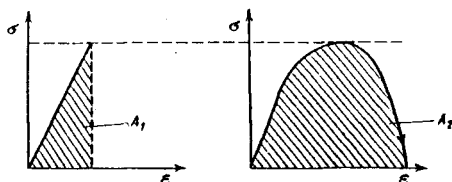


Рис. 15. Связь прочности и энергии разрушения для керамики с различным типом деформаций

$$A_2 > A_1$$

Существует ясное понимание взаимосвязи микро-структуры со свойствами керамики, такими, как высокотемпературная ползучесть, сопротивление разрушению и устойчивость к окислению. Например, для однофазного синтезированного через твердую фазу карбида кремния критический коэффициент интенсивности напряжений составляет всего около  $5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  при довольно хорошей стабильности свойств до температуры  $1600^\circ\text{C}$ . Увеличение  $K_{Ic}$  до  $6\text{--}8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  наблюдается в спеченном с участием жидкой фазы нитриде кремния и в силане, при этом до  $1300^\circ\text{C}$  сохраняется стойкость к окислению, если все включения жидкой фазы закристаллизованы. Сопротивление окислению при температурах выше  $1350^\circ\text{C}$  может быть улучшено посредством уменьшения количества

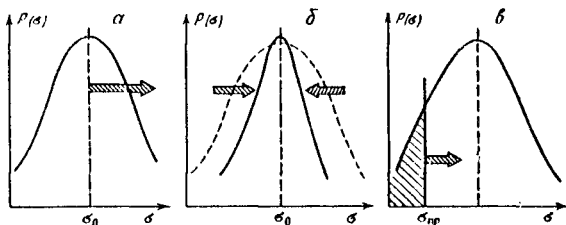


Рис. 16. Пути улучшения механических свойств керамики

а — повышение средней прочности; б — сужение интервала разброса прочности; в — увеличение минимальной прочности

остаточной стеклообразной фазы с использованием горячего изостатического прессования, однако коэффициент интенсивности напряжений при этом уменьшается.

Композиционная керамика характеризуется более высокой трещиностойкостью, чем монолитная (однофазная) керамика, трещиностойкость которой изначально ограничена размером микротрещин и их склонностью к субкритическому росту. Повысить  $K_{Ic}$  до 10–15 МПа·м<sup>1/2</sup> можно посредством введения нитевидных кристаллов в различные керамические матрицы, но технологический процесс должен включать горячее прессование, что приводит к ограничениям формы и определенной анизотропии свойств. Чтобы обеспечить однородность (изотропность) свойств, используют трехмерные армирующие элементы (например, из углеродных волокон), на которые наносят карбид кремния, что, однако, значительно удорожает производство. Мало изучены также и процессы высокотемпературного деформирования композитов, армированных волокнами и нитевидными кристаллами. В технологии типа Lanxide-процесс, при котором металлический расплав (матрицу) превращают в оксидную керамику, можно получить изделия различной формы, и в

известной мере регулировать трещиностойкость, оставляя часть металлической фазы непрореагировавшей, при этом понятно, что высокотемпературные свойства будут ограничены температурой ликвидуса металлической фазы.

В общем, во всех случаях, когда возникает вопрос о замене керамикой тех или иных деталей из металлов и сплавов, приходится оптимизировать целый ряд факторов технологического и конструкционного порядка и определять целесообразность, прежде всего экономическую, такой замены.

В большинстве таких случаев необходимо проводить значительный цикл специальных исследований. Например, для определенных заключений о возможности замены лопаток газовой турбины, выполненных из суперсплавов, на керамические следует изучить следующие проблемы:

1) исследовать температурный предел работы в окислительной среде для керамики из нитрида кремния по крайней мере до  $1400^{\circ}\text{C}$ ;

2) определить возможность увеличения трещиностойкости и прочности карбида кремния за счет введения нитевидных кристаллов или дисперсных частиц, при сохранении высокого сопротивления окислению и ползучести, свойственных матрице;

3) развить технологию стабильных до  $1200^{\circ}\text{C}$  (в окислительной среде) композитов с углеродными или карбидкремниевыми волокнами с использованием технологии химической инфильтрации карбида кремния из паровой фазы;

4) получить керамические покрытия на лопатках из суперсплавов, обладающих хорошей адгезией, особенно при высоких температурах, что прежде всего требует поиска материалов с подходящими коэффициентами термического расширения.

Если сформулировать эти, относящиеся к частному

случаю, проблемы в более общем виде для широкого круга применений керамики, то можно указать следующие важные направления исследований.

1. Искать новые упрочняющие элементы (частицы, нитевидные кристаллы, волокна) с контролируемой морфологией и химической совместимостью с матрицами (особенно на основе нитрида кремния и карбида кремния) для реализации основных принципов дисперсного упрочнения.

2. Существенно расширить номенклатуру используемых волокон, особенно из таких материалов, как нитриды алюминия и бора, карбид бора и т.п.

3. Развить методы формообразования для керамических композитов, особенно с керамическими волокнами, что важно для получения деталей специальной формы.

4. Изучить роль различных технологических процессов в формировании высокотемпературных механических и тепловых свойств, особенно для случаев сложного деформирования. Для дисперсно-упрочненных композитов исследовать вклад различных механизмов прочности.

5. Изучить влияние различных факторов (температуры, среды, диффузии на границе подложка-покрытие и т.п.) на адгезию керамических покрытий.

6. Исследовать другие керамические материалы, относительно мало используемые в настоящее время, такие, как бориды, силициды, карбиды переходных металлов.

7. Развить методы определения числа, размеров и динамики микротрещин в керамических материалах для получения более строгих корреляций с механическими и тепловыми свойствами.

8. Создать оборудование для определения механических свойств керамики до  $1600^{\circ}\text{C}$  (и даже до  $2000^{\circ}\text{C}$ ).

К этому кругу вопросов непосредственно примыкают и проблемы конструкторского дизайна, вытекающие из специфических особенностей керамики:

1) в керамических деталях должны отсутствовать ост-

рые углы, т.к. они служат концентраторами напряжений;

2) керамика адсорбирует жидкости и газы из рабочих сред, что требует специальных мер защиты поверхности;

3) вследствие катастрофического характера разрушения керамики при конструировании следует использовать широкий интервал запасов прочности;

4) необходима стандартизация методов испытаний и, следовательно, стандартизация данных, используемых в инженерных расчетах;

5) керамические детали гораздо лучше работают в условиях сжатия, чем растяжения, что необходимо учесть в принципиальной схеме конструкции;

6) очень дорого и трудно получить керамические детали точной формы, поэтому следует учесть при конструировании, если такая возможность имеется, специальные узлы, "выбирающие" разброс размеров керамических деталей в определенном интервале.

Большую часть этих проблем можно будет не учитывать в будущем при накоплении статистических экспериментальных данных и технологического опыта. Однако таких знаний все еще недостаточно из-за относительной новизны проблемы. Эта же причина определяет недостаточность наших представлений о природе механизмов разрушения керамики и их взаимосвязи с реальной микроструктурой.

Улучшение этой ситуации приведет к реализации концепции формирования заданной микроструктуры материала (часто этот процесс называют "микроструктурным дизайном"), обладающего необходимыми свойствами для конкретной конструкции.

В заключение представляется полезным сформулировать несколько проблем общего характера, являющихся весьма актуальными, решение которых в известной мере будет определять судьбу технической

керамики в будущем "технологическом обществе":

Технология порошков	Развитие химических методов синтеза ультрадисперсных порошков
Реакционное спекание	Создание методов получения материалов с необходимой микроструктурой в одном технологическом процессе
Уплотнение композитов	Создание методов получения без использования давления
Микроструктура композитов с нитевидными кристаллами и волокнами	Установление механизмов разрушения связей матрица-включение. Разработка методов усиления этих связей за счет их химической и физической совместимости
Микроструктура дисперсно-упрочненных фаз (частицы)	Поиски пластичных упрочняющих частиц (металлических или керамических). Изучение и контроль процессов на границах раздела матрица-частица
Микротрещины	Моделирование механических и теплофизических свойств реальных сред, содержащих микротрещины, для определения механизмов подрастания трещин и последующего разрушения
Синергизм процессов	Изучение характера взаимодействия взаимного влияния) различных механизмов упрочнения и разрушения
R-кривые	Определение физической природы при различных условиях

Ясно, что решение большинства этих задач лежит в области фундаментальных принципов неорганической и физической химии и механики сплошных сред.

\* \* \*

Автор выражает благодарность Е.Ю. Золотаревой, Е.С. Яковлевой и Н.Н. Полянской за техническую помощь в подготовке рукописи.



## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Тананаев И.В. О развитии современного физико-химического анализ  
Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. № 12. С. 157.
- Кингери У.Д. Введение в керамику. М.: Металлургия, 1964. 534 с.
- Баринов С.М., Шевченко В.Я. Новая керамика – состояние  
перспективы // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1990. №  
С. 708–716.
- Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. М.: Металлургия  
1969. 380 с.
- Изотов А.Д. Адиабатическая модель и характер разрушения хрупких  
пластичных материалов // Неорган. материалы. 1990. Т. 26, № 1  
С. 2202–2209.
- Буслаев Ю.А., Ильин Е.Г. Межлигандное взаимодействие и стереохим  
октаэдрических комплексов // Итоги науки. М.: ВИНТИ, 198  
97 с.
- Evans A.G. Perspective of the development of high toughness ceramics // J. A.  
Ceram. Soc. Vol. 73. N 2. P. 187–206.
- Эванс А.Г., Лэнгдон Т.Г. Конструкционная керамика. М.: Металлургия, 1980. 256 с.
- Kendall K., Alford N. Weibull modulus of toughened ceramics // Mater. Re.  
Symp. Proc. 1987. Vol. 78. P. 189–196.
- Шевченко В.Я., Изотов А.Д., Лазарев В.Б., Жаворонков Н.М. Энергия  
диссоциации и предельная упругая деформация в модели дву-  
частичного взаимодействия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы  
1984. Т. 20, № 6. С. 1047–1052.
- Becher P.F. Microstructural design of toughened ceramics // J. Am. Ceram  
Soc. 1991. Vol. 74. N 2. P. 255–269.
- Керамические материалы / Под ред. Г.Н. Масленниковой. М.  
Стройиздат, 1991. 320 с.
- Бакунов В.С., Балкевич В.Л., Власов А.С. и др. Керамика из  
высокоогнеупорных окислов. М.: Металлургия, 1977. 304 с.
- Саркисов П.Д. Физикохимия и технология ситаллов. М.: МХТИ, 1989.  
80 с.
- Швейкин Г.П., Алямовский С.И., Зайнуллин Ю.Г. Соединения  
переменного состава и их твердые растворы. Свердловск: Химия,  
1984. 289 с.
- Выращивание оптических кристаллов / Под ред. Г.Т. Петровского. Л.:  
Наука, 1983. 135 с.

- Болдырев В.В., Ляхов Н.З., Чупахин А.Л. Химия твердого тела. М.: Знание, 1982. 61 с.
- Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 359 с.
- Шевченко В.Я., Галахов А.В. Керамические композиционные материалы // Огнеупоры. 1990. № 6. С. 53-58.
- Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. Л.: Наука, 1988. 198 с.
- Hasselman D.P.H. Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics // Ceram. Bull. 1970. Vol. 49. N 12. P. 1033-1037.
- Гнесин Г.Г. Бескислородные керамические материалы. Киев: Техника, 1987. 320 с.
- Андреевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия, 1984. 136 с.
- Swain B. Microwave sintering of ceramics // Adv. Mater. and Proc. Metal Progr. 1990. Vol. 26. N 10. P. 2202-2209.
- Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия: Современные проблемы. М.: Химия, 1983. С. 3-17.
- Пурин Б.А., Кодеи В.М., Кунурс О.К. Защита металлов от коррозии. Рига: Зинатне, 1981. 174 с.
- Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1989. 415 с.
- Фридляндер И.Н., Шевченко В.Я., Баринов С.М. Керамические композиционные материалы // МЯТОМ. 1992. № 2. С. 36-40.
- Sanders H.J. High Tech Ceramics. Special Report, July 9. Washington: C&EN, 1984. P. 26-40.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. О ТЕРМИНЕ "ТЕХНИЧЕСКАЯ" КЕРАМИКА (вместо предисловия).....	3
Глава 2. ОБЩАЯ КОНЦЕПЦИЯ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ.....	11
Глава 3. ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ.....	40
Глава 4. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	49
Глава 5. КЕРАМИКА КАК ПРОДУКТ ВЫСОКОЙ ТЕХНОЛОГИИ.....	73
Глава 6. ПРОБЛЕМЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	77
Глава 7. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ.....	84
Глава 8. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И ПРОБЛЕМЫ.....	89
Глава 9. СОВРЕМЕННЫЙ РЫНОК ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ.....	97
Глава 10. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ЗАДАЧИ БЛИЖАЙШЕГО И ОТДАЛЕННОГО БУДУЩЕГО.....	104
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	111

Научное издание

**Шенченко Владимир Ярославович**

## ВВЕДЕНИЕ В ТЕХНИЧЕСКУЮ КЕРАМИКУ

*Утверждено к печати*

*Межотраслевым научно-исследовательским центром  
технической керамики РАН*

Руководитель издательской фирмы "Наука-Химия" **В.М. Орлов**

Редактор **И.Д. Казаринова**. Художник **С.Б. Генкина**

Художественный редактор **И.Ю. Нестерова**

Технический редактор **О.В. Аредова**. Корректор **Н.Л. Голубцова**

Набор выполнен в издательстве на компьютерной технике

Подписано к печати 15.04.93. Формат 70 × 100 <sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Гарнитура Таймс

Печать офсетная. Усл.печ.л. 4,5 + 0,1 вкл. Усл.-кр.отт. 4,8

Уч.-изд.л. 4,6. Тираж 1020 экз. Тип. зак. 188

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"

117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., 90

Ордена Трудового Красного Знамени

1-я типография издательства "Наука"

199034, Санкт-Петербург В-34, 9-я линия, 12

26 -

HI 12384



В.Я. Шевченко родился в 1941 г. на Украине в маленькой деревне в Черкасской области. После окончания в 1963 г. физического факультета Московского университета работал в Академии Наук СССР, начав с должности стажера-исследователя. С 1990 г. директор Межотраслевого научно-исследовательского центра технической керамики РАН. Доктор химических наук (с 1977 г.), профессор. Научные интересы В.Я. Шевченко связаны с физикохимией и технологией неорганических материалов.

Наиболее интересные и важные результаты получены в области материаловедения новых полупроводниковых соединений группы  $AlBV$ , кристаллохимии структурных переходов при переходах диэлектрик—металл, физикохимии разрушения керамики при экстремальных нагрузениях. Эти исследования позволили решить ряд важных практических задач.

Лауреат премии Совета Министров СССР 1986 г.

В 1987 г. избран членом Международной Академии керамики (Италия), является членом президиума этой академии, член исполкома Международной федерации керамики (США) с 1988 г., вице-президент Российского керамического общества.